

И.И. Жерин, Г.Н. Амелина

**ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ, МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ
И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 541.15(075.8)

ББК 24.13я73

Ж59

Жерин И.И.

Ж59 Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н., Амелина; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 196 с.

В основу учебного пособия положен курс лекций по химии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, читаемый студентам физико-технического факультета Томского политехнического университета.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, обеспечение безопасности и противодействие терроризму» и предназначено для магистрантов, обучающихся по программе «Ядерно-технический контроль и регулирование», а также для студентов, обучающихся по направлению 240600 «Химическая технология материалов современной энергетики».

УДК 541.15(075.8)

ББК 24.13я73

Рецензенты

Доктор технических наук,
заместитель главного инженера
ОАО «Сибирский химический комбинат»

В.В. Лазарчук

Доктор технических наук,
профессор ТГУ

О.В. Водянкина

© Томский политехнический университет, 2009

© Жерин И.И., Амелина Г.Н., 2009

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ИСТОРИЯ РАДИОХИМИИ.....	9
2. НАХОЖДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ПРИРОДЕ.....	14
2.1. Основные определения.....	14
2.2. Законы и виды радиоактивного распада.....	15
2.3. Естественные радиоактивные элементы.....	20
2.3.1. Радиоактивные семейства.....	21
2.3.2. Радиоактивные изотопы, не входящие в радиоактивные семейства	27
2.3.3. Радиоактивность, обусловленная космическим излучением.....	27
2.3.4. Радиоактивность, обусловленная работой атомных предприятий.....	29
2.3.5. Продукты ядерных взрывов в природе.....	30
3. СОСТОЯНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ЖИДКОЙ, ТВЕРДОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ	33
3.1. Состояние радиоактивных изотопов (элементов) в растворах..	33
3.1.1. Методы исследования состояния радиоактивных изотопов в растворах.....	35
3.1.1.1. Метод адсорбции.....	36
3.1.1.2. Метод десорбции.....	38
3.1.1.3. Метод центрифугирования	38
3.1.1.4. Метод ультрафильтрации.....	39
3.1.1.5. Метод диализа.....	40
3.1.1.6. Методы электрофореза, электромиграции	43
3.1.1.7. Электрохимические методы.....	45
3.1.1.8. Метод радиографии (авторадиографии).....	46
3.1.1.9. Спектрофотометрический метод.....	47
3.1.1.10. Метод диффузии.....	47
3.1.2. Общие выводы к разделу 3.1.....	49
3.2. Состояние радиоактивных изотопов в твердых телах	49
3.2.1. Эманирование.....	50
3.2.2. Выщелачивание и сублимация.....	51
3.2.3. Общие выводы по разделу 3.2.....	53
3.3. Состояние радиоактивных изотопов в газовой фазе.....	53
4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	56

4.1. Общие положения	56
4.2. Распределение микрокомпонентов между твердой и жидкой фазами.....	59
4.2.1. Соосаждение	59
4.2.2. Сокристаллизация.....	60
4.2.2.1. Гомогенное (равновесное, равномерное) распределение микрокомпонентов между твердой и жидкой фазами.....	64
4.2.2.2. Влияние различных факторов на распределение микрокомпонентов между твердой и жидкой фазами...	69
4.2.3. Гетерогенное (неравновесное, неравномерное) распределение микрокомпонентов в твердой фазе	75
4.2.4. Распределение микрокомпонентов между твердой фазой и расплавом.....	78
4.2.5. Применение процессов сокристаллизации со специфическими носителями.....	79
4.2.6. Адсорбционное соосаждение.....	83
4.2.6.1. Адсорбция на ионных (полярных) кристаллах.....	84
4.2.6.2. Применение адсорбции в радиохимии.....	88
4.2.7. Внутренняя адсорбция.....	89
4.3. Хроматография.....	90
4.4. Ионный обмен.....	96
4.4.1. Общие положения.....	96
4.4.2. Равновесие (статика) ионного обмена.....	98
4.4.3. Емкость ионитов.....	102
4.4.4. Применение ионного обмена для выделения и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов.....	107
4.4.4.1. Извлечение урана из сернокислых растворов (пульп) с применением катионитов.....	107
4.4.4.2. Извлечение урана из сернокислых растворов (пульп) с применением анионитов.....	109
4.4.4.3. Извлечение урана из карбонатных растворов с помощью анионитов.....	111
4.4.4.4. Разделение актиноидов и лантаноидов	112
4.5. Экстракционные методы выделения и разделения веществ....	117
4.5.1. Общие положения и основные закономерности процессов экстракции.....	117
4.5.2. Экстракция нейтральными экстрагентами.....	124
4.5.2.1. Характеристика типов нейтральных экстрагентов.....	124

4.5.2.2. Равновесие процесса экстракции нейтральными экстрагентами.....	126
4.5.2.3. Экстракция эфирами и кетонами.....	128
4.5.2.4. Экстракция фосфорорганическими экстрагентами....	132
4.5.2.5. Экстракция трибутилфосфатом.....	135
4.5.3. Экстракция органическими кислотами и их солями (экстракция жидкими катионитами).....	142
4.5.3.1. Экстракция фосфорорганическими кислотами.....	143
4.5.3.2. Экстракция кислыми реагентами, растворимыми в воде.....	148
4.5.3.3. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов.....	150
4.5.4. Экстракция органическими основаниями и их солями (экстракция жидкими анионитами).....	153
4.5.5. Экстракция хелатообразующими реагентами.....	163
4.5.6. Способы проведения экстракции.....	167
4.6. Электрохимические методы выделения и разделения радиоактивных элементов (изотопов).....	171
4.6.1. Электрохимическое равновесие (термодинамика, потенциометрия) бесконечно разбавленных растворов радиоактивных элементов	172
4.6.2. Применение электрохимических методов в радиохимии.	177
4.6.2.1. Электрохимическое вытеснение (цементация).....	177
4.6.2.2. Внутренний электролиз.....	180
4.6.2.3. Электролитическое выделение и разделение микрокомпонентов.....	182
4.6.2.4. Электрохимическое окисление и восстановление.....	184
4.6.2.5. Электрохимические методы изучения свойств радиоактивных изотопов.....	184
4.7. Распределение радиоактивных благородных газов между твердой и газовой фазами.....	186
4.7.1. Молекулярные соединения благородных газов (клатраты).....	187
4.7.2. Адсорбция газообразных радиоактивных веществ твердыми поглотителями.....	189
4.7.3. Фиксация радиоактивных газов на твердых носителях.....	192
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	194

ВВЕДЕНИЕ

С открытием и практическим использованием явления радиоактивности наряду с ядерной физикой появилась новая отрасль химии – радиохимия. Термин «радиохимия» был введен А. Камероном (в 1910 г.) и Ф. Содди (в 1911 г.) и быстро завоевал популярность. По их определению «Радиохимия – это раздел науки, изучающий природу и свойства радиоактивных элементов и продуктов их распада».

Известно много формулировок, например, по И.Е. Старику «Радиохимия – это область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов». Принципиальное отличие химии и радиохимии состоит в том, что первая изучает свойства тел при изменении числа, содержания и соотношений элементов (атомов), а вторая – кроме того и прежде всего – под влиянием изменения состав ядра, когда возникают новые элементы (изотопы), новые переходы данного изотопа элемента в другой элемент и т.д.

Целью этой новой отрасли химии является изучение химических и физико-химических свойств радиоактивных элементов (РАЭ) (радиоактивных изотопов (РАИ)), методов их выделения, концентрирования и очистки. Для радиохимии характерно исследование свойств радиоактивных изотопов с помощью их ядерных излучений.

Выделение радиохимии как самостоятельной дисциплины вызвано, прежде всего, тем, что радиоэлементы имеют ограниченное и часто весьма короткое время существования и поэтому нередко могут быть получены только в очень малых количествах (порядка 10^{-7} – 10^{-14} г, а иногда просто несколько атомов). Необходимость работать с ничтожно малыми концентрациями вещества заставляет учитывать такие несущественные для весовых концентраций явления, как адсорбция, невозможность образования веществом собственной фазы и т.п. Поэтому очень многие экспериментальные методы, широко используемые при работе с весовыми количествами вещества, оказывались непригодными для короткоживущих радиоактивных элементов и потребовалась разработка специальных приемов.

Другой особенностью радиохимии является то обстоятельство, что различные радиоизотопы одного и того же элемента, характеризующиеся одними и теми же химическими свойствами, различаются радиохимически, поскольку каждому изотопу присущ свой вид радиоактивного превращения. Специфическими также являются способы

получения того или иного изотопа, поскольку они сильно зависят от его происхождения и радиоактивных свойств. Кроме того, приходится учитывать, что радиоактивное вещество, распадаясь, непрерывно генерирует атомы дочернего элемента, а если последний тоже радиоактивен, то возникает целая гамма новых веществ.

Характерной особенностью радиохимии является возможность обнаружения и изучения свойств радиоактивных изотопов по их ядерным излучениям. Высокая чувствительность и специфичность радиометрических методов позволяют проводить с помощью радиоактивных элементов некоторые исследования, невыполнимые классическими методами неорганической химии.

В 1896 г. Анри Беккерелем была открыта радиоактивность урана. В 1898 г. супруги Пьер и Мария Кюри открыли радиоактивные элементы – полоний и радий. С тех пор развитие знаний о радиоактивности и радиоактивных элементах привело к созданию новых областей физики и химии – ядерной физики и радиохимии.

Более позднее определение радиохимии, отвечающее современному ее состоянию, звучит следующим образом: *радиохимия – область химии, изучающая химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ, их физико-химические свойства, химию ядерных превращений и сопутствующих им физико-химических процессов.*

Радиохимию можно условно разделить на 3 раздела:

- 1) общая радиохимия,
- 2) химия радиоактивных элементов,
- 3) прикладная радиохимия.

Общая радиохимия изучает физико-химические закономерности поведения и свойства радиоактивных веществ при весьма малых (так называемых радиохимических) концентрациях.

В самом начале истории радиохимии было неизвестно о влиянии радиоактивности на химические свойства веществ, особенно при их ничтожно малых концентрациях.

Этот раздел изучает состояние радиоактивных изотопов в ультрамалых концентрациях в растворах, газовой и твердой фазах, а также изучает распределение радиоактивных изотопов между различными фазами в процессах соосаждения, адсорбции, ионного и изотопного обмена, экстракции, электрохимических превращениях.

Химия радиоактивных элементов – этот раздел радиохимии рассматривает физико-химические свойства естественных и искусственных радиоактивных элементов и их соединений. Кроме этого,

здесь рассматриваются вопросы выделения и свойства продуктов различных ядерных превращений.

К *прикладной радиохимии* относят получение естественных и искусственных радиоактивных элементов, изотопов и их соединений, а также вопросы их применения.

Таким образом, этот раздел радиохимии рассматривает вопросы обеспечения ядерным топливом и производства радиоизотопов, широко применяемых в промышленности, медицине и в науке.

1. ИСТОРИЯ РАДИОХИМИИ

В общем случае история радиохимии может быть разделена на четыре этапа.

Первый период (1898–1911 г.г.)

Начало радиохимии было положено открытием А. Беккерелем в феврале 1896 года явления радиоактивности. В июле 1898 г. Пьер и Мария Кюри открыли полоний, а в декабре 1898 г. – радий. Это были первые элементы, открытые соосаждением из бесконечно разбавленных растворов. В 1898 г. была обнаружена радиоактивность тория (М. Кюри, Г. Шмидт). В 1899 г. А. Дебьерн, сотрудник М. Кюри, открыл актиний. В 1900 г. Э. Дорн открыл радиоактивный газообразный элемент радон, в этом же году Э. Резерфорд и Р.Оуэнс открыли «эманацию» тория (выделение радиоактивного газа радона из тория). В 1902 г. Э. Резерфордом и Ф. Содди предложена теория радиоактивного распада атомов. В 1905 г. показан статистический характер распада атомов. Далее в 1906 г. открыта радиоактивность калия и свинца (Кемпбелл). В 1907 г. впервые были применены радиоактивные индикаторы для изучения радиоактивности малорастворимых соединений тория (В. Спицын). В 1908 г. А. Васильев получил гидраты солей уранила и изучил их физико-химические свойства. В 1910 г. Н.Д. Зелинский провел первые опыты по радиохимии. Первый этап характеризуется возникновением и становлением радиохимии как науки, открытием собственных объектов изучения – естественных радиоактивных элементов и радиоактивных изотопов. В этот период было открыто 40 естественных радиоактивных изотопов и получено 5 новых радиоактивных элементов (Po, Ra, Rn, Ac).

Второй период (1911–1925 г.г.)

В это время усиленно изучаются общие закономерности радиохимии. В 1912 г. будущий Нобелевский Лауреат радиохимик Ф. Содди ввел понятие изотопии. В 1912 Ф. Панет создал метод меченых атомов. Ф. Содди и К. Фаянс в 1913 г. независимо друг от друга сформулировали правило сдвига (смещения), были проведены первые опыты по соосаждению и адсорбции. В 1917 г. О. Ганом и Л. Мейтнер открыт протактиний. Обнаружено коллоидное состояние некоторых радиоактивных изотопов. В общем случае второй этап характеризуется усиленным изучением поведения ничтожно малых количеств

радиоактивных элементов при различных физико-химических процессах.

Третий период (1925–1934 г.г.)

Этот период характеризуется переходом от качественного изучения поведения радиоактивных элементов к установлению количественных закономерностей. Начало этого периода связано с работами В.Г. Хлопина по теории сокристаллизации радиоэлементов с кристаллическими осадками, а также с работами О. Гана по осаждению и эманированию.

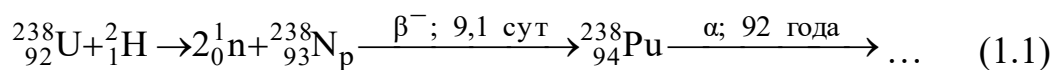
Четвертый период (с 1934 г. по настоящее время)

Его началом можно считать 1932 г. (когда Дж. Чедвик открыл нейтрон) или с 1934 г., когда супруги Фридерик и Ирен Жолио-Кюри открыли явление искусственной радиоактивности. К 1935 г. появились ускорители заряженных частиц (циклотроны, бетатроны), которые позволили получить изотопы многих элементов середины периодической системы. Так, Э. Ферми в Италии и ряд других исследователей за короткий период синтезировали несколько десятков радиоактивных изотопов, в том числе $_{43}\text{Tc}$, $_{87}\text{Fr}$, $_{85}\text{At}$.

В 1939 г. О. Ган и Ф. Штрассман открыли явление деления тяжелых ядер (U^{235}) под действием нейтронов. В 1940 г. К.А. Пертжак и Г.Н. Флеров открывают явление *спонтанного (самопроизвольного, цепного)* деления ядер урана с образованием нейтронов. Это открытие было сделано под руководством И.В. Курчатова в подземных выработках станции метро «Динамо» (глубина около 70-ти метров) для защиты от космического, в том числе нейтронного излучения. Интересно отметить, что научный руководитель – И.В. Курчатов – отказался от соавторства этого открытия. Принципиальное отличие явления открытия К. Пертжака и Г.Флерова заключается в том, что реакция деления ядер урана происходит самопроизвольно (спонтанно) и без внешнего источника нейтронов.

В 1940 г. в облученном нейтронами уране Э. Макмиллан и Эйблсон обнаружили Np^{239} , а Г. Сиборг и др. – Pu^{239} , Pu^{238} . В 1944 г. Г. Сиборгом с сотр. получены $_{95}\text{Am}$, $_{96}\text{Cm}^{242}$.

В 1940 году Г. Сиборг, Э. Мак-Миллан, Дж. Кеннеди и А. Уолл получили изотоп элемента № 94 с массовым числом 238 бомбардировкой урана в циклотроне дейтронами:



В первых опытах плутоний-238 выделяли методом носителей. При этом было установлено его химическое сходство с ураном и нептунием. Затем химию плутония-238 стали изучать микрохимическими методами на микрограммовых количествах, полученных на циклотроне. Лишь после работ с плутонием-238 удалось установить, что распад нептуния-239 действительно приводит к образованию долгоживущего изотопа плутония-239.

Все эти открытия позволили создать и запустить первые ядерные реакторы на природном уране в США и в СССР для наработки оружейного плутония-239.

Таким образом, в 30-х годах XX века были сделаны важные открытия, связанные с получением искусственных радиоактивных изотопов и новых радиоактивных элементов. В этих открытиях решающую роль сыграли методы радиохимии – методы носителей, хроматографии и ультрамикрохимии.

Цепной процесс деления ядер урана

К началу 1940-х годов физики установили, что ядра урана-235 и плутония-239 делятся на два осколка и испускают еще 2–3 нейтрона, которые могут быть захвачены другими ядрами урана-235 или плутония-239. Последние при делении также испускают по 2–3 нейтрона, т.е. в принципе можно осуществить цепной процесс деления ядер. Впервые о возможности цепного процесса деления ядер урана заявили в 1940 году советские ученые Я.Б.Зельдович и Ю.Б. Харитон, впоследствии ставшие академиками АН СССР. Расчеты показали, что для реализации цепного процесса деления необходимо иметь делящийся материал высокой изотопной и химической чистоты, причем масса его должна превышать определенную величину, называемую критической массой. В этом случае нейтроны, испускаемые делящимся ядром, не поглощаются ядрами атомов элементами-примесями и их достаточно для осуществления цепного механизма процесса деления тяжелых ядер урана (или плутония), при этом часть нейтронов не выходит за пределы делящегося материала. Если их потеря не слишком велика и более одного нейтрона идет на деление последующих ядер, то начинается цепное деление (рис.1.1). Такие расчеты были проведены американскими физиками-ядерщиками и, независимо от них, упомянутыми выше советскими учеными.

Чтобы перейти от расчетов к практике, нужно было выделить из изотопной смеси урана его изотоп уран-235 или получить килограммовые количества изотопа нового искусственного радиоактивного

элемента плутония-239. Для получения плутония-239 необходимо было разработать специальную реакторную технологию.

Вторая Мировая война привела к эмиграции из Германии и других Европейских государств многих знаменитых ученых. А. Эйнштейн, Н. Бор, Э. Ферми, Л. Сциллард и другие обосновались в Англии и в США. Плеяда этих ученых начала работы по реализации процесса деления тяжелых ядер урана по цепному механизму.

Было установлено, что деление ядер урана-235 осуществляется с большой вероятностью медленными (тепловыми) нейтронами. Замедление нейтронов происходит наиболее эффективно при столкновении их с ядрами атомов легких элементов, таких, как водород, дейтерий, углерод и т.п.

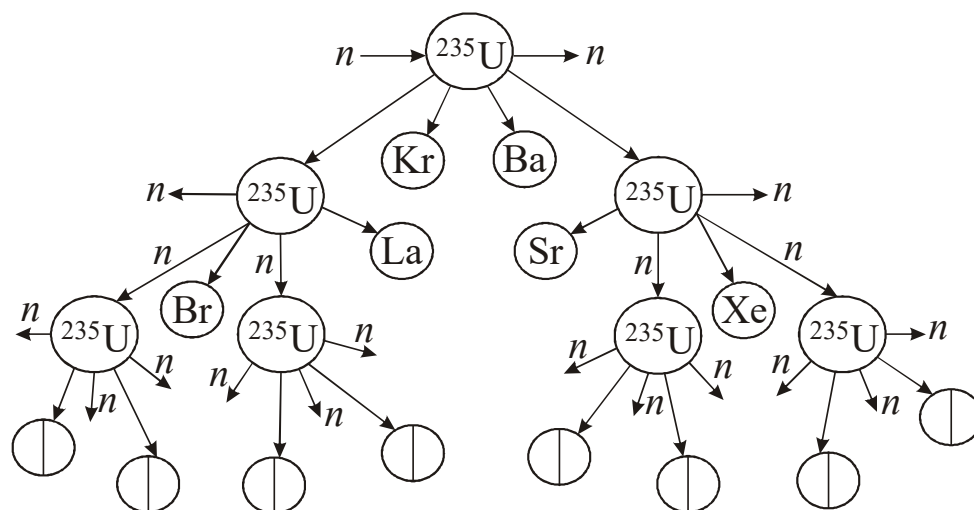
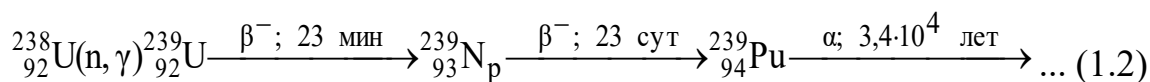


Рис. 1.1. Схема цепного процесса деления ядер

В 1942 г. Э. Ферми с сотрудниками удалось осуществить на практике цепную реакцию деления. Под трибунами стадиона в Чикаго (США) был построен первый ядерный реактор, в котором делящимся материалом являлся уран-235 – естественный изотоп урана, а замедлителем нейтронов служил графит. В таком реакторе идут параллельно два процесса: замедленные нейтроны захватываются ураном-235, ядро которого делится на 2 «осколка» с выделением нейтронов, а быстрые нейтроны реагируют с ураном-238, при этом происходит образование плутония-239 :



В ядерном реакторе по мере его работы расходовался уран-235 и накапливался плутоний-239. Однако концентрация последнего в уране была очень мала и перед учеными встала задача постройки реакторов для накопления в них достаточных количеств плутония-239 и выделения его из облученного урана. Задача сложная, потому что надо было не просто выделить «невесомые» количества плутония-239, а получить его килограммовые количества. Для этого необходимо было разработать технологию получения изотопа элемента, химические свойства которого еще не были изучены.

Получение плутония-239

Американские ученые стремились как можно быстрее получить достаточные количества урана-235 и плутония-239, полагая, что эти материалы будут иметь необычайную взрывную силу, так как при делении ядер выделяется огромная энергия – около 200 МэВ на один акт деления. Необходимо было опередить возможного соперника – ученых, оставшихся в фашистской Германии.

В США учеными был избран следующий путь. Они получили микрограммовые количества плутония-238 облучением урана в циклотроне дейтронами. Разработка технологии выделения плутония из урана проводилась с применением ультрамикрохимической методики. Переход от микрограммов к килограммам, проектирование заводов и их строительство осуществляли, исходя из результатов ультрамикрохимических опытов. В 1945 году в США было получено достаточное количество плутония-239 и урана-235 для создания, испытания и применения ядерного оружия.

Как видно, в разработке технологии получения ядерного взрывчатого материала на этом этапе развития радиохимии основную роль сыграла ультрамикрохимия, но самые первые технологические разработки были связаны с процессами соосаждения и сокристаллизации. Однако в последующих разработках главная роль стала принадлежать процессам экстракции и ионного обмена.

В 1950–60-х годах научными коллективами Г. Сиборга (США) и Г. Флерова (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, СССР) открыты трансурановые элементы.

Таким образом, все достижения 4-го, современного, периода связаны с искусственной радиоактивностью, с открытием процессов деления тяжелых ядер и получением трансурановых элементов, а также с термоядерными процессами синтеза легких элементов.

Развитие радиохимии в СССР привело к испытанию атомной бомбы в 1949 г. и в 1950 г. впервые в мире – термоядерной (водо-

родной) бомбы, а далее, в 1954 г. – к созданию атомной энергетики (первая в мире АЭС запущена в г. Обнинске в 1954 г.).

2. НАХОЖДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ПРИРОДЕ

2.1. Основные определения

Подобно химическим системам ядерные системы могут находиться не только в устойчивом, но и в неустойчивом состояниях. Неустойчивые ядерные системы называются *радиоактивными*. Радиоактивные ядра переходят в более устойчивое состояние или более устойчивые ядра в результате самопроизвольного (спонтанного) распада, называемого *радиоактивным распадом*. Он осуществляется за счет протекания экзотермических реакций, так как энергия радиоактивных ядер больше энергии ядер, образующихся в процессе распада. Разность энергий системы можно вычислить при помощи известного соотношения Эйнштейна

$$E = \Delta mc^2, \quad (2.1)$$

где m – масса; Δm – дефект массы; E – энергия; c – скорость света.

Видно, что радиоактивный распад сопровождается изменением массы, а количественно неустойчивость радиоактивных ядер Z^A с массой M может быть выражена соотношением:

$$E = [A - Z M_{\text{п}} - (A - Z) M_{\text{н}}] \cdot 931 \text{ МэВ}, \quad (2.2)$$

где $M_{\text{п}}$ и $M_{\text{н}}$ – соответственно массы протона и нейтрона; Z и A – порядковые и массовые числа; 931 МэВ – энергия, эквивалентная одной атомной единице массы (1 эВ = 96 525 Дж / моль или Дж / г·атом).

Таким образом, неустойчивость ядер связана с неравновесным значением соотношения между числом нейтронов и протонов в них. Неустойчивость тяжелых ядер, т.е. ядер с большим зарядом, вызывается, кроме того, непрерывным ростом электростатического отталкивания между протонами.

Радиоактивный элемент – химический элемент, все изотопы которого радиоактивны. Следовательно, радиоактивный элемент – это вид радиоактивных атомов с одинаковым зарядом ядра.

Радиоактивный изотоп – совокупность радиоактивных атомов данного химического элемента, имеющих одинаковое массовое число.

Различные изотопы одного химического элемента имеют одинаковый заряд ядра, но отличаются друг от друга атомной массой: ${}_{92}\text{U}^{235}$ и ${}_{92}\text{U}^{238}$, ядра атомов различаются количеством нейтронов.

В общем случае принято обозначение: ${}_Z\text{Элемент}^A$, где Z – атомный номер (порядковый номер) элемента; A – атомная масса элемента (массовое число).

Радиоактивность – способность ядер распадаться самопроизвольно, без какого-либо внешнего воздействия, превращаясь при этом в ядра атомов других элементов. При этом скорость распада для каждого радиоактивного изотопа постоянна и не зависит ни от каких внешних воздействий (ни экстремальные температуры и давления, ни электрические и магнитные поля и др.).

Радиоактивные превращения обладают двумя особенностями, делающими их более простыми по сравнению с химическими превращениями. Первая особенность заключается в том, что для всех типов радиоактивных превращений справедлив один кинетический закон. Вторая особенность состоит в том, что количество типов радиоактивных превращений очень ограничено.

2.2. Законы и виды радиоактивного распада

Законы радиоактивного распада

Каждый радиоэлемент можно охарактеризовать следующими основными постоянными радиоактивного распада: λ , T и τ . Постоянная λ представляет собой вероятность того, что атом какого-либо радиоэлемента подвергнется распаду за единицу времени. Число атомов радиоэлемента, оставшееся по истечении времени t , равно:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (2.3)$$

где N_0 – число атомов вещества с момента начала наблюдения. Следовательно,

$$\frac{dN_t}{dt} = -\lambda N_t,$$

т.е. постоянная распада λ является величиной, показывающей, какая часть атомов данного радиоэлемента распадается в единицу времени.

Под величиной $T_{1/2}$ понимают период времени, в течение которого половина всех имеющихся атомов радиоэлемента распадается. Если в уравнении (2.1) величину t заменить на $T_{1/2}$, то

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}, \quad (2.4)$$

После сокращения обеих частей уравнения на N_0 будем иметь

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}$$

или
$$e^{\lambda T_{1/2}} = 2.$$

Прологарифмировав это выражение, получим

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2$$

или
$$\lambda T_{1/2} = 0,69315,$$

откуда

$$T_{1/2} = \frac{0,69315}{\lambda} \quad \text{и} \quad \lambda = \frac{0,69315}{T_{1/2}}. \quad (2.5)$$

Из приведенных уравнений видно, что по истечении времени $nT_{1/2}$ остается нераспавшейся $(1/2)^n$ часть от первоначального количества радиоэлемента. В пределах ошибки большинства определений можно продолжить, что за период времени, в 10 раз больший периода полураспада данного радиоэлемента, последний распадается практически нацело. В том случае, если происходит не распад, а образование новых радиоэлементов за период времени, в 10 раз превышающий период полураспада образующегося радиоэлемента, наступает радиоактивное равновесие между исходным и образующимся радиоэлементами.

Под величиной τ для атомов данного радиоэлемента понимают среднее время жизни, которое определяется следующим образом. Число атомов радиоэлемента, распадающихся в промежуток времени dt , после того как радиоэлемент прожил период времени t , равно $\lambda N_t dt$ или $\lambda N_0 e^{-\lambda t} dt$. Это выражение дает число атомов радиоэлемента с продолжительностью жизни, равной t ; отсюда среднее время жизни атома

$$\tau = \int_0^{\infty} \lambda t e^{-\lambda t} dt$$

или
$$\tau = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.6)$$

Таким образом, среднее время жизни атома данного радиоактивного элемента τ есть величина, обратная радиоактивной постоянной λ .

Между всеми тремя основными для каждого радиоэлемента величинами λ , $T_{1/2}$ и τ существуют следующие соотношения:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{T_{1/2}}{0,69315} \quad (2.7)$$

Наряду с постоянными радиоактивного распада, каждый радиоэлемент можно охарактеризовать по тем ядерным излучениям, которые он испускает. Если данный радиоэлемент является α -излучателем, то для его однозначной характеристики, т.е. для качественного его определения в присутствии других радиоэлементов, достаточно точно определить длину пробега R его α -частиц в воздухе при определенной температуре и давлении воздуха. Для полной, однозначной характеристики β -излучателя необходимо знать распределение испускаемых радиоэлементом β -частиц по энергиям; эти же соображения относятся и к радиоэлементам, испускающим γ -излучение.

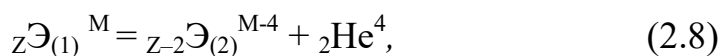
Виды радиоактивного распада

Радиоактивные ядра атомов могут распадаться по следующим семи основным типам:

- 1) α -распад;
- 2) β -распад;
- 3) e^- -электронный захват ядром атома;
- 4) γ -распад;
- 5) нейтронный распад;
- 6) протонный распад;
- 7) спонтанное деление.

α -распад

Схема α -распада:

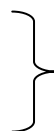


где Z – число протонов в ядра; M – массовое число элемента.

Таким образом, радиоактивное ядро элемента распадается с образованием нового элемента и ядра атома гелия. Здесь справедливо *правило смещения Фаянса–Содди: элемент, образовавшийся в результате α -распада, занимает в периодической системе место, лежащее на 2 клетки левее исходного элемента в периодической системе.*

β -распад

β -распад можно изобразить схемой:



$$\begin{aligned} \text{а) } Z^A &\rightarrow (Z + 1)^A + e^- \text{ или } n \rightarrow p + e^- \\ \text{б) } Z^A &\rightarrow (Z - 1)^A + e^+ \text{ или } p \rightarrow n + e^+ \end{aligned} \quad (2.9)$$

Из этой схемы видно, что β -распад заключается в испускании радиоактивным ядром электрона или позитрона (β^- -частицы) и образовании ядра нового элемента. Этот элемент является изобаром радиоактивного элемента, так как масса ядер при β -распаде практически не меняется, а заряд ядра либо увеличивается (β^- -распад), либо уменьшается на одну единицу (β^+ -распад). В соответствии с этим, *правило сдвига* гласит, что *при β -распаде новый элемент занимает в таблице Д.И. Менделеева место, лежащее на одну клетку правее (при β^- -распаде) либо на одну клетку левее (при β^+ -распаде) исходного элемента.*

Природа β -частиц была впервые установлена Пьером и Марией Кюри. β^- -распаду подвергаются ядра, имеющие избыток нейтронов, причиной β^+ -распада является избыток протонов.

β -радиоактивность наиболее распространена по сравнению с другими типами. Выделяющаяся при распаде энергия рассчитывается из соотношений:

$$\left. \begin{aligned} ({}_Z M^A - {}_{Z+1} M^A) \cdot 931 &= \Delta E \text{ МэВ для } \beta^-, \\ ({}_Z M^A - {}_{Z-1} M^A) \cdot 931 &= \Delta E \text{ МэВ для } \beta^+, \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

здесь Z и A – порядковые и массовые числа; 931 МэВ – энергия, эквивалентная одной атомной единице массы.

Электронный захват

Радиоактивное ядро вместо распада может захватить со своих ближайших К или L оболочек электрон по схеме:

$${}_Z \mathcal{E}_{(1)}^M + e^- = {}_{Z-1} \mathcal{E}_{(2)}^M \quad (2.11)$$

$${}_{94}\text{Pu}^{237} + e^- = {}_{93}\text{Np}^{237}. \quad (2.12)$$

Из этой схемы видно, что электронный захват эквивалентен позитронному распаду, так как в том и в другом случае в ядре имеется избыток протонов, переходящих в нейтроны. Поэтому электронный захват, часто называемый L- или К-захватом, как правило, конкурирует с позитронным распадом. Захват чаще характерен для тяжелых искусственных элементов, и даже здесь наблюдается его конкуренция с α -распадом.

Захват L-электронов наблюдается реже K-захвата. Освобождающееся в электронной оболочке место захваченного электрона заполняется электроном с другой оболочки, в результате происходит рентгеновское излучение с частотой, соответствующей электронным переходам.

γ -распад

Ядро атома, как и электрон в атомной оболочке, может находиться в различных энергетических состояниях, и его можно перевести в одно из возбужденных состояний, сообщив ему дополнительную энергию. Вскоре ядро возвращается в свое основное состояние. При этом энергия возбуждения может быть выделена различным образом. Если она меньше примерно 3 Мэв, то ее недостаточно для того, чтобы привести к испусканию ядром нуклона или α -частицы. В таком случае избыточная энергия выделяется в виде электромагнитного (γ) излучения. Так как разность энергетических уровней ядра велика, то излучение, выходящее из ядра, будет очень коротковолновым. Речь идет о жестких рентгеновских лучах, которые называются γ -лучами:

$${}_Z\Xi^A_{(\text{возб.})} = {}_Z\Xi^A + \gamma. \quad (2.13)$$

Нейтронный распад

Нейтронный распад наблюдается у ядер, образующихся при делении ядер тяжелых элементов. Эти нейтроны для отличия от нейтронов, образующихся в момент деления, называют запаздывающими. Процесс испускания запаздывающих нейтронов подчиняется экспоненциальному закону.

Существование нейтронов как частиц с массой, равной массе протона и не имеющей электрического заряда, было предсказано Резерфордом в 1920 г., а открытие нейтронов принадлежит Чедвику (1932 г.). Нейтрон является неустойчивой частицей, подвергающейся распаду с периодом 12,5 мин. по схеме:

$$n \rightarrow p + e^-. \quad (2.14)$$

При прохождении нейтронов в веществе их энергия рассеивается в процессе упругого и неупругого взаимодействия с ядрами, т.е. происходит замедление нейтронов. Замедление может проходить до «тепловых» значений энергии нейтронов ($\approx 0,025$ эВ). Конечным результатом взаимодействия является захват нейтронов ядрами, который происходит весьма легко из-за отсутствия потенциального барьера ядер для нейтронов.

Протонный распад

Протонный распад, как и электронный захват, характерен для ядер, имеющих избыток протонов. Экспериментально этот вид распада обнаружен в 1962 г. советскими физиками. Выделение протонов осуществляется путем туннельного эффекта по аналогии с выделением α -частиц. Протонный распад может осуществляться и по механизму так называемой «запаздывающей протонной радиоактивности». В этом случае ядро вначале претерпевает позитронный (β^+) распад, в результате которого образующаяся энергия захватывается одним из избыточных протонов, при этом последний покидает ядро. Здесь протонный распад сопровождается позитронным, причем период полураспада для обоих распадов одинаковый.

Взаимодействие протонов с веществом среды аналогично взаимодействию α -частиц.

Спонтанное деление

Спонтанное деление – это явление, когда атомное ядро самопроизвольно распадается на два ядра различных элементов. Это явление характерно для тяжелых элементов и сопровождается выделением нейтронов. Спонтанное деление характерно для тяжелых ядер. Для каждого типа ядер характерно среднее число нейтронов, выделяемое в процессе каждого акта спонтанного деления. Спонтанное деление сопровождается выделением большого количества энергии, соответствующего дефекту масс, и аналогично делению ядер при внешнем воздействии.

2.3. Естественные радиоактивные элементы

Уран и торий были известны задолго до открытия радиоактивности, они широко распространены в природе, содержатся в рудах, горных породах, почвах, воде рек и морей, в животных и растительных организмах. Периоды полураспада ряда природных изотопов урана и тория настолько велики, что они сохранились в земной коре с момента ее образования.

Изотопы урана и тория являются родоначальниками трех семейств радиоактивных элементов. Все остальные естественные радиоактивные элементы встречаются в природе как продукты радиоактивного распада урана и тория. В старых, не подвергшихся действию тех или иных химических реагентов минералах и рудах, имеет место радиоактивное равновесие, при котором соотношение радиоактивных изотопов различных элементов отвечает закону радиоактивного равновесия.

В результате процессов разрушения горных пород, их выветривания, происходит миграция радиоактивных элементов и нарушается радиоактивное равновесие. Радиоактивные элементы, отделенные от материнского элемента – урана и тория – постепенно распадаются. Короткоживущие – быстро исчезают и остаются лишь такие, как Th^{230} , Pa^{231} и Ra^{226} . Долгоживущие радиоактивные элементы образуют вторичные отложения, например, черные глины и водные источники, содержащие радий.

Радий содержится в почвах, в водах морей и рек. Вследствие широкой распространенности радия в природе в водоемах и воздухе содержатся продукты его распада – изотопы радона (эманации): радон, торон и актинон. Во взвешенном состоянии в воздухе или в растворенном состоянии в воде имеются продукты распада эманаций: изотопы таллия, свинца, висмута, полония и астата.

Из почвы природные радиоактивные элементы попадают в растения, а из растений в животные организмы. Содержание урана в растениях составляет $10^{-5} - 10^{-8} \%$, радия – $10^{-12} \%$. Содержание радия в животных организмах составляет около $10^{-13} \%$.

В радиоактивных семействах и, следовательно, в рудах урана и тория есть изотопы элементов с порядковыми номерами 85 и 87. Кроме урана, тория и продуктов их распада в природе найдены радиоактивные изотопы таких химических элементов, как, например, калий, кальций, рубидий, олово и др.

Следовательно, многие химические элементы обладают радиоактивностью. Среднее содержание их в земной коре составляет около 0,1 %. Поэтому в растениях и животных организмах наряду с небольшим содержанием урана, тория, радия и продуктов их распада содержатся радиоактивные изотопы других химических элементов, например, значительные количества радиоактивного изотопа калия-40.

2.3.1 Радиоактивные семейства

Все встречающиеся в природе элементы с атомным номером более 83 (Bi) – радиоактивны. Они представляют собой звенья цепей последовательных превращений. Элементы каждой цепи образуют радиоактивное семейство или радиоактивный ряд.

Радиоактивные семейства – это генеалогические ряды радиоактивных изотопов, в которых каждый последующий изотоп возникает из предыдущего в результате α - или β -превращения.

Радиоактивные семейства были обнаружены при изучении радиоактивности химических элементов с атомными номерами 81–84,

86, 88–92. Оказалось, что около 40 природных радиоактивных изотопов этих элементов являются членами трёх радиоактивных семейств, названных по долгоживущему родоначальнику ряда, т.е. родоначальниками всех семейств служат изотопы α -излучатели с достаточно большими периодами полураспада, сравнимыми с возрастом Земли. Исключение составляет искусственный элемент Np, период полураспада которого $2,14 \cdot 10^6$ лет. Это намного меньше возраста Земли, поэтому он отсутствует в природе. При α -распаде атомная масса (массовое число) изменяется на 4 единицы, а при β -распаде изменение массы пренебрежительно мало. Поэтому атомные массы элементов внутри каждого семейства кратны $(4n + x)$.

Известно 4 семейства:

- 1) $4n$ – семейство тория (${}_{90}\text{Th}^{232}$), $T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ лет;
- 2) $(4n + 1)$ – семейство нептуния (${}_{93}\text{Np}^{237}$), $T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет;
- 3) $(4n + 2)$ – семейство урана (${}_{92}\text{U}^{238}$), $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет;
- 4) $(4n + 3)$ – семейство актиноурана (${}_{92}\text{U}^{235}$), $T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ лет.

Все семейства конечным продуктом имеют стабильный изотоп свинца, исключение составляет семейство нептуния, заканчивающееся стабильным изотопом Bi-209 (рис. 2.1–2.4).

В трех природных семействах имеются изотопы элемента № 86, являющегося инертным радиоактивным инертным газом радоном (иногда называемым эманацией). Это различные изотопы инертного радиоактивного газа радона: радон ($T_{1/2} = 3,825$ дня) – в семействе урана-238, торон ($T_{1/2} = 54,5$ секунд) – в семействе тория-232, актинон ($T_{1/2} = 3,92$ секунд) – в семействе урана-235; у семейства Np такого члена ряда нет.

Элементы тяжелее урана (трансурановые элементы) в природе не обнаружены, потому что все они радиоактивны и их периоды полураспада намного меньше возраста Земли. В реакциях деления тяжелых ядер (в реакторах, взрывных устройствах) образуются новые радиоактивные изотопы ($\text{U} \rightarrow \text{A} + \text{B} + 2-3_0\text{n}^1 + \Delta E$), претерпевающие β -распады, но их обычно не называют семействами.

$_{90}\text{Th}$	$^{232}\text{Th, Th}$ (торий) $1,41 \cdot 10^{10}$ лет		$^{228}\text{Th, RdTh}$ (радиоторий) 1,910 года		
$_{89}\text{Ac}$	α $\downarrow$	$^{228}\text{Ac, MsThII}$ (мезаторий II) 6,13 ч	β $\nearrow$	α $\downarrow$	
$_{88}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra, MsThI}$ (мезаторий I) 6,7 года		$^{224}\text{Ra, ThX}$ (торий X) 3,64 дня		
$_{87}\text{Fr}$			α $\downarrow$		
$_{86}\text{Rn}$			$^{220}\text{Rn, Tn}$ (торон) 54,5 сек		
$_{85}\text{At}$			α $\downarrow$		
$_{84}\text{Po}$			$^{216}\text{Po, ThA}$ (торий A) 0,158 сек		$^{212}\text{Po, ThC'}$ (торий C') $3,0 \cdot 10^{-7}$ сек
$_{85}\text{Bi}$			α (~100%) $\downarrow$	$^{212}\text{Bi, ThC}$ (торий C) 50,6 мин	β (64,0%) $\nearrow$ α $\downarrow$
$_{82}\text{Pb}$			$^{212}\text{Pb, ThB}$ (торий B) 10,64 ч	β $\nearrow$ α (36,0%) $\downarrow$	$^{208}\text{Pb, ThD}$ (стабильный)
$_{81}\text{Tl}$				$^{208}\text{Tl, ThC''}$ (торий C'') 3,1 мин	β $\nearrow$

Рис. 2.1. Семейство тория (4n)

${}_{93}\text{Np}$	${}^{237}\text{Np}$ (нептуний) $2,14 \cdot 10^5$ лет				
${}_{92}\text{U}$	$\downarrow \alpha$	${}^{233}\text{U}$ (уран) $1,62 \cdot 10^5$ лет			
${}_{91}\text{Pa}$	${}^{233}\text{Pa}$ (протактиний) 27,02 дня	$\nearrow \beta$ $\downarrow \alpha$			
${}_{90}\text{Th}$		${}^{229}\text{Th}$ (торий) 7340 лет			
${}_{89}\text{Ac}$		$\downarrow \alpha$ $\nearrow \beta$	${}^{225}\text{Ac}$ (актиний) 10 дней		
${}_{88}\text{Ra}$		${}^{225}\text{Ra}$ (радий) 14,8 дня	$\downarrow \alpha$		
${}_{87}\text{Fr}$			${}^{221}\text{Fr}$ (франций) 4,8 мин		
${}_{86}\text{Rn}$			$\downarrow \alpha$		
${}_{85}\text{At}$			${}^{217}\text{At}$ (астат) 0,032 сек		
${}_{84}\text{Po}$			$\downarrow \alpha$	${}^{213}\text{Po}$ (полоний) $4,2 \cdot 10^{-6}$ сек	
${}_{85}\text{Bi}$			$\nearrow \beta$ ${}^{213}\text{Bi}$ (висмут) 47 мин	$\downarrow \alpha$ ${}^{209}\text{Bi}$ (стабильный)	
${}_{82}\text{Pb}$			$\downarrow \alpha$ (2,2%) ${}^{209}\text{Tl}$ (галлий) 2,2 мин	$\nearrow \beta$ ${}^{209}\text{Pb}$ (свинец) 3,3 ч	
${}_{81}\text{Tl}$					

Рис. 2.2. Семейство нептуния ($4n+1$)

^{92}U	^{238}U , UI (уран I) $4,5 \cdot 10^9$ лет		^{234}U , UII (уран II) $2,47 \cdot 10^5$ лет			
^{91}Pa	α β	^{234}Pa , UX ₂ 1,14 мин ^{234}Pa , UZ 6,75 ч	β (99,87%) ИП (0,13%) α β			
^{90}Th	^{234}Th , UX ₁ (уран X ₁) 24,1 дня		^{230}Th , Io (ионий) $8,0 \cdot 10^4$ лет			
^{89}Ac			α			
^{88}Ra			^{226}Ra , Ra (радий) 1602 года			
^{87}Fr			α			
^{86}Rn			^{222}Rn , Rn (радон) 3,823 дня			
^{85}At			α β	^{218}At (астат) 2 сек		
^{84}Po			^{218}Po , RaA (радий A) 3,05 мин	α (0,019%) ^{214}Po , RaC' (радий C') $1,54 \cdot 10^{-4}$ сек	^{210}Po , RaF (полоний) 138,4 дня	
^{83}Bi			α (99,98%) β	^{214}Bi , RaC (радий C) 19,7 мин	β (99,98%) α	^{210}Bi , RaE (радий E) 5,01 дня
^{82}Pb			^{214}Pb , RaB (радий B) 26,8 мин	α (0,021%) β	^{210}Pb , RaD (радий D) 21 год	α (0,3·10 ⁻⁴ %) β
^{81}Tl			^{210}Tl , RaC'' (радий C'') 1,3 мин	α (1,7·10 ⁻⁶ %) β	^{206}Tl , RaE'' (радий E'') 4,19 мин	^{206}Pb , RaG (стабиль- ный)
^{80}Hg					^{206}Hg 8,5 мин	

Рис. 2.3. Семейство урана ($4n+2$)

$_{92}\text{U}$	^{235}U , AcU (актиноуран) $7,13 \cdot 10^8$ лет				
$_{91}\text{Pa}$	α	^{231}Pa , Pa (протактиний) $3,25 \cdot 10^4$ лет			
$_{90}\text{Th}$	^{231}Th , UY (уран Y) 25,5 ч	β	α	^{227}Th , Rd Ac (радиоактиний) 18,72 дня	
$_{89}\text{Ac}$		^{227}Ac , Ac (актиний) 21,6 года	β (98,6%)	α	
$_{88}\text{Ra}$		α (1,4%)	^{223}Ra , AcX (актиний X) 11,43 года		
$_{87}\text{Fr}$		^{223}Fr , AcK (актиний K) 22 мин	β	α	
$_{86}\text{Rn}$		α (0,005%)	^{219}Rn , An (актинон) 3,92 сек		
$_{85}\text{At}$		^{219}At (астат) 0,9 мин	β (3%)	α	^{215}At (астат) 10^{-4} сек
$_{84}\text{Po}$		α (97%)	^{215}Po , AcA (актиний A) $1,78 \cdot 10^{-3}$ сек	β (0,00023%)	^{211}Po , AcC' (актиний C') 0,52 сек
$_{85}\text{Bi}$		^{215}Bi (висмут) 7 мин	β	α (~100%)	^{211}Bi , AcC (актиний C) 2,15 мин
$_{82}\text{Pb}$			^{211}Pb , AcB (актиний B) 36,1 мин	β	α (99,72%)
$_{81}\text{Tl}$				^{207}Tl , AcC'' (актиний C'') 4,79 мин	β

Рис. 2.4. Семейство урана ($4n+3$)

2.3.2. Радиоактивные изотопы, не входящие в радиоактивные семейства

После открытия явления радиоактивности все известные элементы были проверены на естественную радиоактивность. К настоящему времени известно 14 природных радиоактивных изотопов, не входящих в радиоактивные ряды (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Естественные радиоактивные изотопы,
не входящие в радиоактивные семейства

Радио-активный изотоп	Тип распада	Период полураспада, лет	Распространенность изотопа, %	Стабильный продукт распада
K^{40}	$\bar{\beta}, \text{ЭЗ}^*$	$1,27 \cdot 10^9$	0,012	Ca^{40}, Ar^{40}
V^{50}	$\bar{\beta}, \text{ЭЗ}$	$6 \cdot 10^{15}$	0,24	Cr^{50}, Ti^{50}
Rb^{87}	$\bar{\beta}$	$5,7 \cdot 10^{10}$	27,8	Sr^{87}
In^{115}	$\bar{\beta}$	$5 \cdot 10^{14}$	95,7	Sn^{115}
Te^{123}	ЭЗ	$1,2 \cdot 10^{13}$	0,87	Sb^{123}
La^{138}	ЭЗ, $\bar{\beta}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,089	Ba^{138}, Ce^{138}
Ce^{142}	α	$5 \cdot 10^{15}$	11,07	Ba^{138}
Nd^{144}	α	$2,4 \cdot 10^{15}$	23,85	Ce^{140}
Sm^{147}	α	$1,1 \cdot 10^{11}$	14,97	Nd^{143}
Gd^{152}	α	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,2	Sm^{148}
Lu^{176}	$\bar{\beta}$	$3 \cdot 10^{10}$	2,59	Hf^{176}
Hf^{174}	α	$2 \cdot 10^{15}$	0,18	Yb^{170}
Re^{187}	$\bar{\beta}$	$6 \cdot 10^{10}$	62,9	Os^{187}
Pt^{190}	α	$7 \cdot 10^{11}$	0,013	Os^{186}

* ЭЗ – электронный захват.

Как видно из таблицы, в одних случаях доля радиоактивного изотопа в природной смеси очень мала, в других – очень велики периоды полураспада. Это в обоих случаях затрудняет измерение природной радиоактивности.

2.3.3. Радиоактивность, обусловленная космическим излучением

Попытки обнаружить новые мало интенсивные радиоактивные излучения наталкиваются на трудности, обусловленные наличием фона излучения в каждой лаборатории. Этот фон вызван присутствием

следов урана, тория, калия или других естественных радиоактивных изотопов. В значительной степени фон обусловлен также космическими лучами, представляющими собой набор протонов, нейтронов и других элементарных частиц высокой энергии.

Космическое излучение является причиной образования еще двух радиоактивных изотопов на Земле – трития (${}^3_1\text{H}$) и радиоуглерода (${}^{14}_6\text{C}$), которые непрерывно образуются в атмосфере под действием космического излучения на компоненты атмосферы – газообразные азот и кислород. В урановых рудах, выходящих на поверхность, под действием нейтронов космического излучения по реакции (1.2) из урана-238 в ничтожно малых количествах образуются нептуний-239 и плутоний-239.

Тритий (${}^3_1\text{T}$, ${}^3_1\text{H}$) – это β -радиоактивный изотоп водорода, образуется по реакции:



Период полураспада трития составляет 12,4 года; в атмосфере его количество ничтожно мало ($\sim 4 \cdot 10^{-15}$ % ат. среди изотопов водорода). В верхних слоях атмосферы протекают также реакции ${}^2_1\text{H}(\text{n}, \gamma){}^3_1\text{H}$. Тритий попадает в воду и, так же, как радиоактивный углерод, поглощается растениями и животными. Искусственно получают тритий в ядерных реакторах по реакции:



Эта реакция может протекать и в литиевых минералах. Тритий используется как материал термоядерных взрывных устройств в виде смеси гидридов (дейтерия и трития) лития.

Радиоуглерод – изотоп ${}^{14}_6\text{C}$ – образуется в атмосфере под действием космического излучения по реакции:



В атомарном состоянии радиоуглерод химически очень активен и быстро окисляется до радиоактивного диоксида углерода: C^{14}O_2 ; $T_{1/2}(\text{C}^{14}) = 5720$ лет.

В результате процессов фотосинтеза радиоуглерод вместе с обычным углеродом в виде C^{14}O_2 попадает сначала в растения, а затем в живые организмы. После гибели животного или растения приток радиоуглерода за счет обмена с углекислотой атмосферы прекращается и содержание его уменьшается по закону радиоактивного распада. Сравнивая удельную активность умерших организмов с удельной активностью живых организмов (15,3 расп./мин·г), определяют возраст

жившего когда-то организма. Таким образом удастся определить возраст организмов, существовавших 30000–40000 лет назад. В настоящее время этот радиоуглеродный метод является основным методом анализа объектов в археологии.

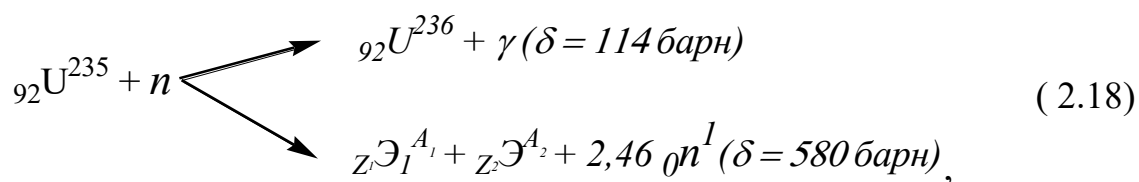
В земной коре под действием α -частиц, образующихся в результате распада естественных радиоактивных элементов, происходит ряд ядерных реакций, при которых образуются, в частности, и радиоактивные изотопы, например, натрий-22 по реакции ${}^9\text{F}^{19}(\alpha, n){}_{11}\text{Na}^{22}$. Подобных реакций происходит в земной коре много, однако накопление радиоактивных изотопов, образующихся в результате этих реакций, ничтожно мало. Взаимодействие α -частиц с ядрами многих элементов (кислорода, фтора, хлора, бериллия и др.) приводит к образованию нейтронов: ${}^8\text{O}^{18}(\alpha, n){}_{10}\text{Ne}^{21}$, ${}^4\text{Be}^9(\alpha, n){}_6\text{C}^{12}$.

Таким образом, α -излучающие элементы – уран и торий – являются источниками нейтронов в природе.

Благодаря процессу спонтанного деления урана в земной коре в небольших количествах образуются продукты деления урана. Большинство из них представляют собой радиоактивные изотопы химических элементов с порядковыми номерами от 30 до 65. Радиоактивные изотопы проникают во все растения (около $10^{-8}\%$) и в организмы человека и животных (около $10^{-13}\%$).

2.3.4. Радиоактивность, обусловленная работой атомных предприятий

При работе ядерного реактора в результате деления ядер урана (либо плутония) под действием тепловых нейтронов образуется большое количество продуктов деления («осколки») по реакции:



здесь $A_1 + A_2 + 2,46 + \Delta E = 235$ – атомная масса;

$Z_1 + Z_2 = 92$ – атомный номер элемента.

Ядро U^{235} , поглощая нейтрон, частично превращается в α -активный U^{236} с $T_{1/2} = 2,39 \cdot 10^7$ лет. Однако основная часть ($\sim 84\%$) промежуточных ядер находится в сверхвозбужденном состоянии и распадается на 2 новых ядра («осколка»), испуская при этом в среднем 2,5 нейтрона на 1 акт распада. Образующиеся ядра крайне неустойчивы и распадаются с испусканием последовательно нескольких β -частиц.

Из рис. 2.5 видно, что осколки с массами 96 и 140 наиболее

вероятны. Таким образом, в результате процессов деления в ядерных реакторах образуются почти все элементы, при этом наибольший выход наблюдается для элементов середины периодической системы (от As до Hf).

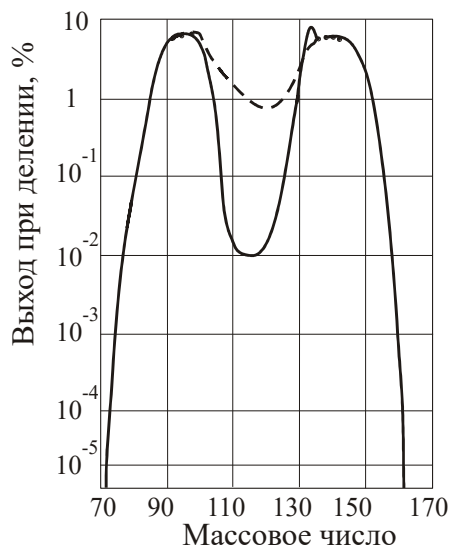


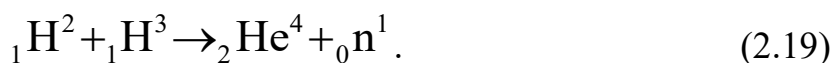
Рис. 2.5. Зависимость выхода «осколков» при делении U^{235} под действием медленных нейтронов от массового числа (так называемый «верблюд»)

2.3.5. Продукты ядерных взрывов в природе

Начиная с 1945 г. было проведено большое число взрывов атомных и термоядерных бомб в различных частях Земного шара. В результате этих взрывов продукты ядерных взрывов распространились через атмосферу по земной поверхности.

Атомная бомба содержит U^{235} или Pu^{239} , в которых в момент взрыва протекает цепная реакция деления ядер атомов урана или плутония. При атомном взрыве образуются продукты деления урана или плутония и остаются неразделившиеся ядра атомов U^{235} или Pu^{239} , которые выбрасываются в атмосферу.

Действие водородной бомбы основано на термоядерной реакции взаимодействия дейтерия и трития (синтез ядер легких элементов):



Эта реакция протекает в течение $3 \cdot 10^{-6}$ с с большим выделением энергии. Однако для её начала необходима очень высокая температура. Такая температура развивается при взрыве атомной бомбы. Поэтому в водородной бомбе, содержащей смесь дейтерия и трития в виде их твёрдых гидридов лития, в качестве детонатора служит атомная

плутониевая бомба. При термоядерном взрыве водородной бомбы сначала фактически происходит взрыв атомной бомбы, а затем протекает термоядерная реакция.

Вследствие деления U^{235} или Pu^{239} при взрыве атомной бомбы, а также при взрыве водородной бомбы выделяется большое число нейтронов. Эти нейтроны действуют на окружающие вещества и образуют радиоактивные изотопы. Так образуется значительное количество радиоактивного C^{14} и трития. Кроме того, в атмосферу выбрасывается большое количество продуктов деления; наиболее опасны из них Sr^{90} и Cs^{137} . Продукты деления накапливаются на Земле после каждого ядерного испытания и распад их происходит очень медленно.

Радиоактивные продукты ядерных взрывов поглощаются атмосферной пылью, дождевой водой и постепенно осаждаются на поверхности Земли на больших расстояниях от места взрыва в течение длительного времени после взрыва. Так, после испытаний атомной бомбы в атолле Бикини радиоактивность была обнаружена в США в штате Техас, а после испытаний в США (штат Невада) радиоактивные изотопы La^{140} , Sr^{90} , Y^{90} , Ba^{140} , I^{131} были обнаружены в штате Мичиган, в Канаде и даже в Париже.

Радиоактивные продукты ядерных взрывов распространяются по всей Земле, заражая водные источники и почву. Осаждаясь на больших площадях земной поверхности, радиоактивные продукты ядерных взрывов концентрируются в сельскохозяйственных продуктах, например, в сене, зерне и других, а, попадая в воду, накапливаются в телах рыб. Из растительных продуктов они переходят в организм животных, оттуда – в организм человека. Некоторые из радиоактивных изотопов аккумулируются отдельными органами тела и надолго задерживаются в организме. Так, Sr^{90} накапливается в костях.

Таким образом, в отдельных органах человека могут накапливаться значительные количества радиоактивных изотопов. Повышение облучения тела человека и его отдельных органов – даже не слишком большое – недопустимо.

В настоящее время доза от излучения в почве и теле человека, создаваемая продуктами ядерных взрывов, мала по сравнению с дозой, создаваемой космическими лучами и, естественно, радиоактивными элементами. Однако дальнейшее накопление продуктов ядерных взрывов представляет большую опасность.

Учитывая эти обстоятельства, в настоящее время во всем мире запрещены наземные, воздушные и подводные испытания ядерного оружия.

Контрольные вопросы к разделу 2

1. Что такое радиоактивный элемент?
2. Что такое радиоактивный изотоп?
3. Дайте определение радиоактивности.
4. Дифференциальная и интегральная формы основного закона радиоактивного распада.
5. Перечислите виды радиоактивного распада.
6. Сформулируйте правила смещения Фаянса–Содди для α - и β -распада.
7. Назовите радиоактивные семейства.
8. Какие природные радиоактивные элементы Вам известны?
9. Назовите периоды полураспада урана-238, -235 и тория-232.
10. Почему и когда последним было открыто семейство нептуния-237?
11. Что представляет собой космическое излучение?
12. Напишите реакции образования трития в атмосфере.
13. Напишите реакцию образования трития в промышленных масштабах.
14. Напишите реакции образования радиоуглерода, каковы его радиоактивные свойства?
15. Напишите реакцию деления ядер урана-235.
16. Каков вид типичной зависимости выхода продуктов деления ядер урана-235 от порядкового номера элементов?
17. Напишите реакцию синтеза легких ядер в термоядерной (водородной) бомбе.

3. СОСТОЯНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ЖИДКОЙ, ТВЕРДОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

Закономерности, определяющие поведение элемента, обусловлены его состоянием в исследуемой системе.

Под термином «состояние» подразумевается *совокупность всех форм существования элемента, находящегося в данной фазе.*

Состояние характеризуется степенью окисления элемента, химической формой его существования, степенью дисперсности вещества в жидкой или газовой фазах, положением его атомов в кристаллической решетке твердой фазы и определяет химическое и физико-химическое поведение элемента.

3.1. Состояние радиоактивных изотопов (элементов) в растворах

При радиохимических исследованиях часто приходится иметь дело с очень разбавленными растворами элементов: 10^{-10} моль/л и менее. При таких малых концентрациях существенную роль играют процессы адсорбции и коллоидообразования, из-за которых при неправильной работе можно потерять все вещество на стенках сосуда, на фильтре или на мельчайших твердых частицах (загрязнениях), присутствующих в растворе, если последний не подвергнуть специальной обработке.

Наряду с общими закономерностями поведения микроколичеств веществ в растворах, для радиоактивных элементов имеются некоторые специфические явления, связанные с распадом, действием излучения и наличием атомов отдачи. Поэтому при работе с радиоактивными элементами необходимо знать законы их поведения в растворах. Высокая чувствительность радиометрических методов позволила с достаточной точностью выяснить состояние радиоактивных изотопов в растворах.

Под состоянием радиоактивного элемента в растворе современная радиохимия понимает всю совокупность форм, образуемых данным элементом в растворе. Такими формами могут быть простые и комплексные ионы, молекулы, различного рода сольваты, двойные и смешанные комплексы, моно- и полиядерные продукты гидролиза и т.д. В области достижения ПР (произведения растворимости) приходится считаться с образованием коллоидных систем. Наряду с этими истинными коллоидами, представляющими собственно твердую фазу, нередко образуются так называемые «псевдорadioколлоиды», являю-

щиеся продуктами адсорбции радиоактивных элементов на коллоидах кремнекислоты и других загрязнений.

Чтобы охарактеризовать состояние элемента в растворе, нужно установить не только то, какие именно формы образует данный элемент, но и количественное соотношение этих форм. В условиях равновесия данное отношение определяется законом действующих масс, приложенным ко всей совокупности гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих в данном растворе.

Наряду с общими закономерностями поведения микроколичеств веществ в растворах имеются некоторые специфические явления, характерные для радиоактивных элементов, связанные с их распадом, действием излучения и наличием ядер отдачи. Поэтому для каждого радиоактивного изотопа существует верхняя граница концентраций, выше которой радиоактивными свойствами можно пренебречь и рассматривать раствор его как обычный, содержащий данный изотоп в качестве примеси. С другой стороны существует нижняя граница концентраций, при которой еще можно обнаружить изотоп в растворе благодаря его радиоактивным свойствам. Эта граница снижается при уменьшении периода полураспада изотопа и составляет для короткоживущих изотопов ($T_{1/2} = 5-20$ дней) $10^{-14}-10^{-13}$ моль/л.

Именно радиоактивные методы, позволяющие фиксировать поведение отдельных атомов, дают возможность проникнуть в область таких ничтожно малых концентраций, которые недоступны никаким другим методам исследования. Кроме того, радиохимикам приходится иметь дело с микроколичествами вещества во всех тех случаях, когда макроколичества того или иного радиоактивного изотопа оказываются просто недоступными.

Таким образом, говоря о состоянии радиоактивного элемента, следует иметь в виду, что специфика работы определяется, во-первых, возможностью (и необходимостью) изучать состояние микроколичеств веществ и, во-вторых, влиянием радиоактивных свойств вещества на его состояние в области достаточно больших концентраций.

В общем случае основными формами состояния радиоактивных изотопов в растворах являются две разновидности:

- 1) истинные растворы (ионно-молекулярно-дисперсное состояние).
- 2) коллоидное состояние (псевдо- и истинные радиоколлоиды).

В течение длительного времени существовало две точки зрения на природу (происхождение) коллоидного состояния радиоактивных изотопов.

Согласно одной из них (Ф. Панет) радиоколлоидами являются мельчайшие агрегаты, состоящие из труднорастворимых соединений

данного элемента. Это главным образом коллоидные гидроксиды, образующиеся в результате гидролиза, т.е. при этом достигается произведение растворимости (ПР) данного соединения. Это так называемые истинные коллоиды.

Согласно другой точки зрения (Р. Зигмонди, О. Ган, М. Кюри) образование радиоколлоидов связывалось с адсорбцией радиоактивных изотопов на коллоидных или более крупных частицах загрязнений. Последние всегда присутствуют в растворах, ими могут быть коллоиды кремнекислоты, гидроксиды металлов, входящие в состав стекла (посуды, аппаратуры). Это так называемые псевдорadioколлоиды.

Только в конце 20-х годов И.Е. Старик (позже – член- корреспондент АН СССР) с сотрудниками, изучая поведения полония при различных значениях pH, показал, что радиоактивные изотопы в ультраразбавленных растворах могут образовывать как истинные, так и псевдоколлоиды.

Необходимым условием образования истинных радиоколлоидов является достижение величины произведения растворимости (ПР) трудно-растворимого соединения, образующего дисперсную фазу. Помимо ПР критерий образования истинных радиоколлоидов определяется знаком их заряда с учетом *правила Бильтца: в растворе не может быть двух разнозаряженных коллоидных частиц*. Тогда, поскольку в водных растворах в контакте со стеклом всегда присутствуют агрегаты кремниевой кислоты, заряженные отрицательно, то в этих случаях не могут находиться коллоиды гидроксидов многовалентных элементов, которые до pH = 7–8 имеют положительный заряд.

Поскольку псевдоколлоиды образуются в результате адсорбции радиоактивных изотопов на частицах посторонних загрязнений, степень их дисперсности значительно ниже, чем истинных радиоколлоидов:

- размеры мицелл истинных радиоколлоидов составляют 1–3 нм (1 нанометр = 10^{-9} м);
- размеры мицелл псевдорadioколлоидов – от 10 до 100 нм и выше.

3.1.1. Методы исследования состояния радиоактивных изотопов в растворах

Важнейшими методами изучения являются:

- 1) адсорбция,
- 2) десорбция,
- 3) центрифугирование и ультрацентрифугирование,
- 4) ультрафильтрация,

- 5) диализ,
- 6) электрофорез, электромиграция,
- 7) электрохимический метод,
- 8) радиография,
- 9) спектрофотометрия,
- 10) диффузия.

3.1.1.1. Метод адсорбции

Этот метод предложен И.Е. Стариком в 1930–1933 гг. для установления природы радиоколлоидов. Сущность метода заключается в изучении адсорбционных свойств радиоактивных изотопов, находящихся в растворах в микроконцентрациях, в зависимости от свойств и состава раствора (рН, присутствия посторонних электролитов и комплексообразователей, собственной концентрации и т.д.) и в сопоставлении полученных данных с результатами других методов исследований. Поскольку от перечисленных факторов зависит состояние радиоактивных изотопов в растворе, то можно по величине и характеру адсорбции следить за его состоянием. В качестве адсорбентов используются ионообменные смолы, неорганические ионообменники, активированные угли, бумажные и волокнистые фильтры, пластмассы и т.д. Наиболее часто используется стекло, на поверхности которого в контакте с водными растворами образуется пленка коллоидной кремниевой кислоты. Эта пленка обуславливает адсорбционные свойства стекла и, начиная с $\text{pH} = 2\text{--}3$, имеет отрицательный заряд. Выбор стекла в этом методе является обоснованным, т.к. природа поверхности стекла и коллоидных загрязнений, присутствующих в водных растворах, одинакова.

В качестве растворителей используется не только вода, но и другие жидкости:

- органические растворители (спирты, кислоты, основания, ароматические углеводороды);
- расплавленные металлы (свинец, олово, уран, плутоний, сплавы);
- расплавленные соли (галогениды, нитраты, сульфаты);
- оксидные расплавы и расплавы щелочей и т.д.

Степень адсорбции радиоактивных элементов на адсорбентах, способных к ионообмену, должна сильно зависеть от присутствия посторонних ионов, если изучаемый элемент находится в ионной форме.

Из рис. 3.1 видно, что адсорбция Sr^{89} на катионите падает при повышении концентрации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (постороннего электролита),

который, конкурируя со стронцием, вытесняет его в раствор.

Из этого же рисунка видно, что с ростом концентрации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ адсорбция Zr и Nb не только не уменьшается, но даже увеличивается. Объясняется это тем, что оба они находятся не в виде ионов, а в виде коллоидов, поэтому адсорбция их происходит по механизму необратимого поглощения коллоидных частиц. Большая концентрация посторонних ионов в данном случае усиливает коагуляцию коллоида, а

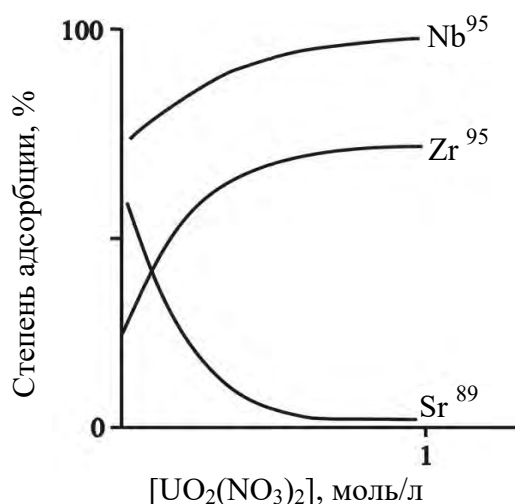


Рис. 3.1. Влияние нитрата уранила на адсорбцию некоторых радиоактивных элементов

ионообменная смола ведет себя как адсорбент.

Экспериментально определяемой величиной в методе адсорбции является коэффициент адсорбции:

$$K_{адс.} = \frac{a_s}{a_v}, \quad (3.1)$$

где a_s — поверхностная (на поверхности адсорбента) и a_v — объемная термодинамические активности вещества в растворе.

Количество радиоактивных изотопов на поверхности адсорбента рассчитывают по разности исходной и равновесной активностей в растворе. Критерием образования истинных радиоколлоидов является несовпадение областей проявления максимумов адсорбционных свойств и коллоидообразования, установленного прямыми методами.

Таким образом, пользуясь различными адсорбентами в различных условиях, можно установить три формы нахождения радиоактивных элементов в растворах: ионную, молекулярную и коллоидную.

3.1.1.2. Метод десорбции

Он является незаменимым дополнением к методу адсорбции и основывается на том, что характер и прочность связи радиоактивного изотопа с поверхностью адсорбента зависят от того, в какой форме находится адсорбированный изотоп.

С помощью метода десорбции можно исследовать:

- обратимость адсорбции;
- замещаемость радиоактивных изотопов ионами различных электролитов;
- действие комплексообразователей на адсорбированный изотоп.

При изучении обратимости адсорбции радиоактивный изотоп десорбируют раствором того же состава, но без радиоактивного изотопа. Как правило, адсорбированные ионы десорбируются гораздо легче, чем коллоиды. Если в качестве десорбирующего электролита использовать кислоты, то надо учитывать, кроме вытесняющего действия гидроксония, способность кислот растворять частицы на поверхности адсорбента.

Необходимо подчеркнуть, что методы адсорбции и десорбции часто используются вместе, т.е. они дополняют друг друга. Примером последовательного использования сорбции и десорбции в промышленных масштабах может служить ионный обмен.

3.1.1.3. Метод центрифугирования

Этот метод позволяет установить, в коллоидном или ионном состоянии находится радиоактивный изотоп в растворе. Радиус коллоидных частиц определяется по выражению:

$$r^2 = \frac{g\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho - \rho_0)wt}, \quad (3.2)$$

где r – радиус частиц; g – ускорение силы тяжести; η – вязкость среды; ρ , ρ_0 – плотность частиц и среды; w – угловая скорость; x_2 , x_1 – расстояние частиц от оси вращения в начале и в конце опыта.

Если радиоактивные изотопы можно выделить при скоростях 3000–6000 об./мин., то это значит, что они адсорбированы на случайных загрязнениях в растворе (псевдоколлоид). Истинные же коллоиды в случае их бесконечно малых концентраций очень высоко(тонко)дисперсны (размер частиц ~ 1 мкм) и осаждаются при ускорениях порядка $3 \cdot 10^4 g$, что соответствует вращению со скоростью 15–20 тыс. об./мин.

для центрифуги радиусом 10 см.

Обычно изучают зависимость доли радиоактивного изотопа, осаждающегося при центрифугировании, от состава раствора, например, от pH; таким образом определяют долю радиоактивного изотопа в виде коллоидов.

3.1.1.4. Метод ультрафильтрации

Данный метод позволяет разделить ионную, коллоидную и псевдоколлоидную формы. В качестве фильтрующего материала применяют биологические ультрафильтры с размером пор в несколько мкм (миллимикрон), коллодиевые ультрафильтры с меньшими порами и целлофановые фильтры с размерами пор ~ 1 мкм (10^{-9} м). Применяются также фильтры из пористого стекла и металлические пористые фильтры (особенно для расплавов).

Определяют долю радиоактивного изотопа, прошедшего через фильтр, в зависимости от состава раствора, например от pH. На рис. 3.2 в качестве примера приведен график зависимости доли коллоидного Nb^{95} в азотнокислом растворе от его кислотности. Этот график показывает, что по мере роста pH раствора растет доля Nb^{95} в виде коллоида, которая задерживается фильтром, и при $\text{pH} > 3$ почти весь Nb^{95} оказывается в виде коллоида.

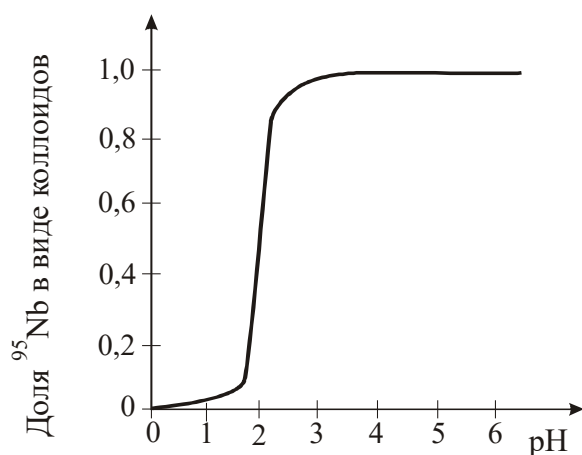


Рис. 3.2. Зависимость доли радиоактивного ниобия в коллоидной форме от pH раствора в опытах по ультрафильтрации

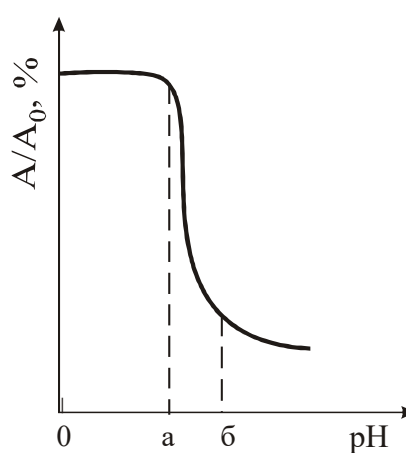


Рис. 3.3. Влияние pH раствора на способность многовалентных ионов к ультрафильтрации

Следует отметить, что коллоидные фильтры могут задерживать лишь частицы, размер которых превышает размер пор фильтра. А.П. Ратнером показано, что при различных значениях pH доля полония,

задерживаемая фильтром, меняется и что это связано с изменением размеров коллоидных частиц. Скорость ультрафильтрации может быть повышена наложением электрического поля.

Типичная картина влияния рН на коллоидообразование многовалентных ионов, установленная методом ультрафильтрации, показана на рис. 3.3, где по оси ординат отложено отношение удельной активности ультрафильтра A к удельной активности исходного раствора A_0 . При малых значениях рН радиоактивный изотоп находится в ионной форме и полностью проходит через ультрафильтр. Когда значение рН достигает величины a , начинается гидролиз и часть вещества переходит в коллоид, который и задерживается ультрафильтром. Интересно отметить, что рН образования коллоидов для микроколичеств совпадают с его значениями при образовании осадков, когда это же вещество присутствует в макроколичествах.

3.1.1.5. Метод диализа

Метод основан на том, что коллоидные частицы не проникают через полупроницаемые мембраны, которые, однако, пропускают ионы.

Мембранная ячейка диализатора, заполненная раствором радиоактивного элемента, погружается в раствор точно такого же состава, но без радиоактивного элемента. Растворы внутри и снаружи диализатора непрерывно перемешиваются. С течением времени ионная часть радиоактивного изотопа, диффундируя через мембрану, распределяется таким образом, что концентрация ее становится одинаковой как внутри, так и вне диализатора. Коллоидная часть радиоактивного элемента остается внутри диализатора. Если пренебречь адсорбцией радиоактивного вещества на мембране (например, насытить предварительно мембрану в условиях опыта), то можно рассчитать долю радиоактивного вещества, находящегося в коллоидном и ионном состояниях. Так обстоит дело, если в исходном растворе радиоактивный элемент находится в форме истинного коллоида и в виде ионов.

Если же в исходном растворе радиоактивный изотоп находится в форме псевдоколлоида и ионов, то, так как внешний раствор также содержит загрязнения, на которых могут адсорбироваться ионы, концентрация ионов во внешнем растворе будет уменьшаться. Это приведет к переходу новых порций ионов из диализатора. Так как концентрация ионов внутри диализатора уменьшится, то начнется десорбция радиоактивного элемента с коллоидных частиц загрязнений. Если концентрация таких загрязнений одинакова во внутреннем и внешнем растворах, то постепенно диализ приведет к выравниванию концентраций активного вещества в обоих растворах, хотя и

значительно медленнее, чем в случае истинного раствора.

Метод диализа неудобен тем, что равновесие устанавливается очень медленно.

В качестве примера на рис. 3.4 приведена зависимость количества ушедшего из ячейки изотопа Mn^{56} от pH раствора. До pH = 9 весь Mn^{56} находится в форме ионов, а при pH > 10 основная часть находится в виде коллоида, остающегося в ячейке.

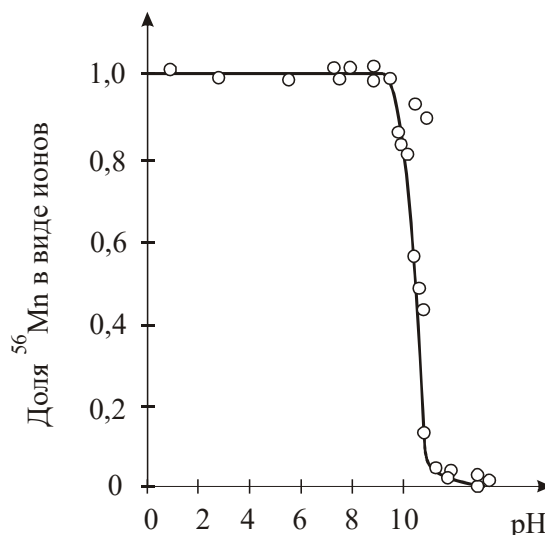


Рис. 3.4. Зависимость доли радиоактивного марганца, проходящего через целлофановую мембрану при диализе, от pH раствора

В настоящее время вместо полупроницаемых мембран употребляют селективные и ионообменные мембраны. Кроме того, диализ проводится при наложении электрического поля, что позволяет определять одновременно размер и заряд частиц.

На измерении скорости диализа основан один из методов изучения комплексообразования. Схема установки показана на рис. 3.5. Внутренний раствор содержит исследуемый микрокомпонент на фоне макрокомпонента. Этот раствор через пористую диафрагму приводится в соприкосновение с раствором аналогичного состава, не содержащим микрокомпонента (наружный раствор). Оба раствора интенсивно перемешиваются. При этом исследуемый ион диффундирует через мембрану с определенной скоростью, отвечающей константе диализа данного иона:

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C_t}, \quad (3.3)$$

где t – время диализа; C_o – начальная концентрация исследуемого вещества; C_t – концентрация данного вещества в момент времени t .

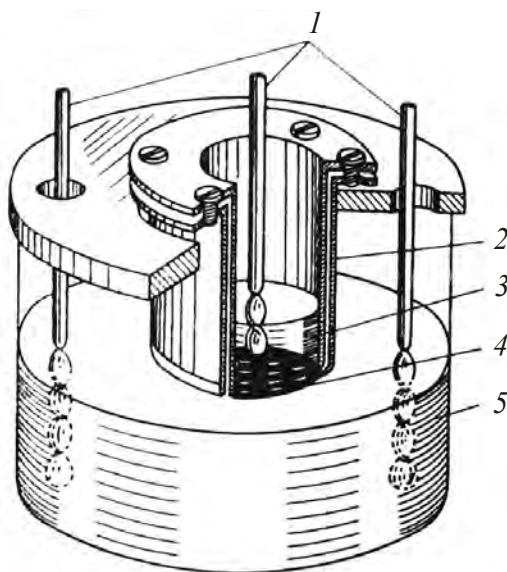


Рис. 3.5. Схема установки для изучения комплексообразования методом диализа: 1 – мешалка; 2 – диализатор; 3 – внутренний раствор; 4 – мембрана; 5 – наружный раствор

Если изучается реакция обменного комплексообразования



то диализ частиц MeL' характеризуется константой λ' , диализ частиц MeL'' – константой λ'' ; определяемая экспериментально константа λ зависит от отношения концентраций MeL' и MeL'' и поэтому изменяется с изменением состава раствора путем измерения константы диализа цинка (индикатор Zn^{65}) в зависимости от pH раствора. Константу равновесия исследуемой реакции определяли с использованием абсциссы точки перегиба кривой по формуле

$$K = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}'']_{\text{т.п.}}}, \quad (3.5)$$

где $[\text{L}'']$ т.п. – концентрация ионов гидроксила в точке перегиба; $[\text{L}']$ – концентрация ионов ацетата.

Формула (3.5) справедлива в том случае, если константы скорости прямой и обратной реакции K_1 и K_2 по крайней мере на два порядка выше значения констант λ' и λ'' .

3.1.1.6. Метод электрофореза, электромиграции

Метод применяется для установления величины и знака заряда частиц (простых и комплексных ионов) в растворе.

Электромиграционный метод использовали при изучении комплексов плутония (III), америция (III), кюрия (III), редкоземельных и других осколочных элементов с рядом органических комплексообразователей ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ЭДТА и др.).

Метод основывается на зависимости между скоростью суммарного электромиграционного переноса исследуемого металла и соотношением концентраций простых и комплексных ионов, находящихся в равновесии друг с другом. Количественно эта связь выражается уравнением электромиграции:

$$u_c = \frac{u_0 + u_1 K_1 [L] + u_2 K_2 [L]^2 + \dots}{1 + K_1 [L] + K_2 [L]^2 + \dots}, \quad (3.6)$$

где u_c – суммарная скорость электромиграции; u_0 – подвижность простых ионов; u_1 и u_2 – подвижности комплексных ионов MeL_1 , MeL_2 .

Скорость электромиграции радиоактивных элементов удобно определять с помощью электрофореза на инертном пористом наполнителе. По принципу действия приборы для электрофореза можно отнести к двум основным типам: прерывного (периодического) электрофореза и непрерывного электрофореза. Схема прибора для прерывного электрофореза показана на рис. 3.6.

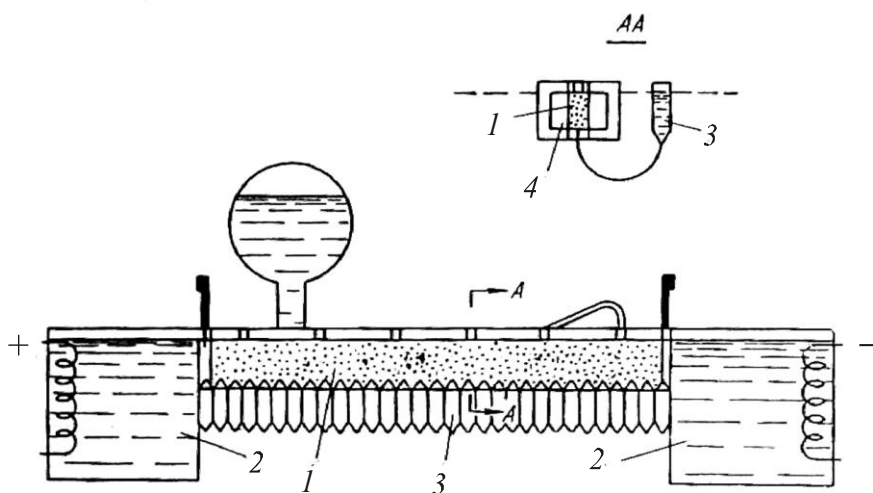


Рис. 3.6. Схема прибора для прерывного электрофореза: 1 – плоская камера, заполненная пористым наполнителем; 2 – электродные камеры; 3 – сборник для фракций раствора; 4 – охлаждающая рубашка

Подвижность ионов вычисляется по формуле

$$u_c = \frac{l}{Et}, \quad (3.7)$$

где l – смещение концентрационного максимума зоны в поле с напряженностью E за время t .

Типичная кривая электромиграции (зависимость средней скорости электромиграции от концентрации лиганда) показана на рис. 3.7.

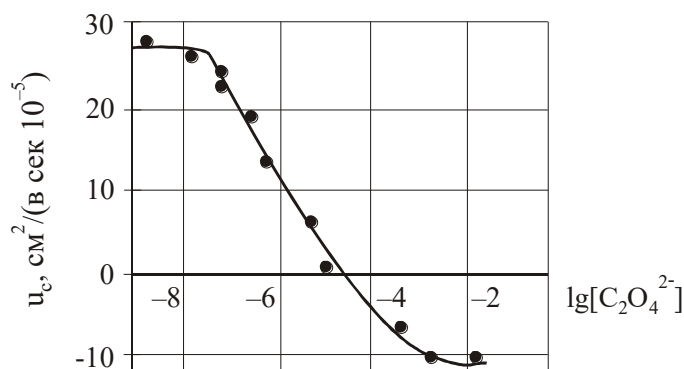


Рис. 3.7. Кривая электромиграции америция (III) в растворах щавелевой кислоты

Использование данных о скорости электромиграции для изучения состояния радиоактивных элементов в растворе включает определение знака и величины заряда присутствующих в растворе частиц, установление на этой основе состава комплексов и, наконец, вычисление констант устойчивости комплексов. Например, при изучении оксалатных комплексов америция (III) показано, что предельное значение u_c , достигаемое при больших концентрациях лиганда (см. рис. 3.7), характерно для комплексного иона с зарядом (-1) . Из этого следовало, что высшим комплексом в данной системе является либо $AmOx_2^-$, либо $Am(HOx)_4^-$.

Специальные опыты, показавшие, что скорость электромиграции не зависит от концентрации ионов HOx^- (при постоянной концентрации ионов Ox^{2-}), позволили отдать предпочтение первой гипотезе.

Таким образом, в уравнении (3.6), используемом для вычисления констант устойчивости, можно было ограничиться только членами, отвечающими комплексам $AmOx^+$ и $Am(HOx)_4^-$.

Для расчета констант устойчивости комплексов на основе уравнения (3.6) можно использовать обычные методы графической экстраполяции, в том числе и с помощью функции

$$\bar{n} = \frac{u_o - u_c}{u_o} \cdot \frac{Z}{Z'}, \quad (3.8)$$

где $\bar{n}$ – среднее число лигандов, приходящихся на один атом металла; Z – заряд свободного (некомплексного) катиона металла; Z' – заряд лиганда.

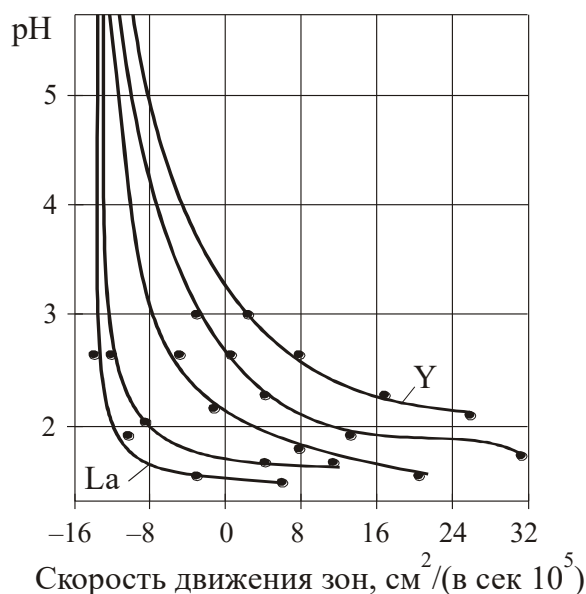


Рис 3.8. Изменение скорости движения зон элементов (La, Ce, Pr, Eu, Y) в 0,01%-ном растворе трилона Б в зависимости от кислотности

Электромиграционный метод, подобно другим радиохимическим методам (экстракция, ионный обмен), является одновременно как методом изучения состояния радиоактивных элементов, так и методов их разделения.

Разделение элементов в приборе для электрофореза осуществляется за счет смещения зон движения различных элементов относительно друг друга. Подобное смещение, обусловленное различной устойчивостью комплексов разделяемых элементов, отражается в различном положении кривых скорости движения зон близких по свойствам элементов (рис. 3.8). Это еще раз показывает взаимосвязь между состоянием радиоактивных элементов и их поведением в процессах прикладной радиохимии.

3.1.1.7. Электрохимические методы

Для изучения состояния радиоактивных элементов можно применять самопроизвольное электрохимическое выделение (цементацию).

Величина потенциала выделения зависит от концентрации свободных ионов радиоактивного изотопа в растворе. Связывание радиоактивного изотопа в комплекс или образование гидролизированных ионов в коллоидных частицах вызывает сдвиг потенциала выделения. При этом количество выделенного изотопа уменьшается. Если в растворе присутствуют псевдоколлоиды, то после осаждения ионов из раствора идет постепенное разрушение псевдоколлоидов (десорбция РАИ) и дальнейшее выделение радиоактивного изотопа.

3.1.1.8. Метод радиографии (авторадиографии)

Шамье и Харрингтон в 1927 г. для изучения состояния полония в растворах применили авторадиографию. В опытах Шамье фото-эмульсию пластинки покрывали слюдой, на которую наносили каплю исследуемого раствора, содержащего радиоактивный изотоп (Po^{210}). В кислых средах получалась авторадиограмма с равномерным потемнением, а в щелочных и нейтральных почернение было неоднородным. Из этого авторы сделали заключение, что в щелочных и нейтральных растворах полоний находился в виде агрегатов – коллоидных частиц, а в кислых средах – в виде истинного раствора. Аналогичные результаты получались и при прямом нанесении раствора на эмульсию. Однако И.Е. Стариком было показано, что полученные результаты являются следствием адсорбции радиоактивных изотопов на слюде или эмульсии и отражают не состояние радиоактивных изотопов в растворах, а характер их адсорбции из раствора. При этом, естественно, может быть найден ответ и на вопрос о состоянии радиоактивных изотопов в растворе, но более четкие результаты получаются с применением более простых адсорбентов. Нанесение раствора непосредственно на эмульсию позволяет выявить наличие или отсутствие ионной формы, так как коллоидная форма целиком задерживается на поверхности эмульсии, а ионная проникает внутрь эмульсии. Бойд применил быстрое замораживание капель раствора на эмульсии, которое подтвердило результаты Шамье.

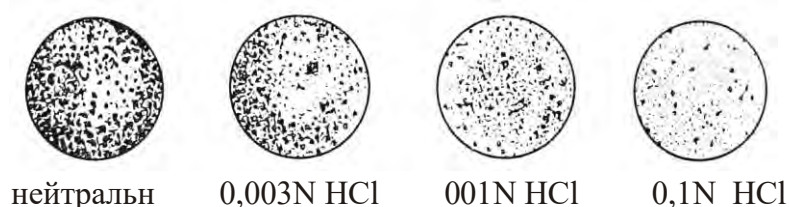


Рис. 3.9. Образование коллоидов висмутом в зависимости от кислотности

На фотоэмульсии, подвергнутой воздействию раствора (или газа), содержащего радиоактивное вещество, при проявлении возникают неоднородные почернения. Это явление было объяснено как результат излучения радиоактивного изотопа, который находится в коллоидном состоянии.

При понижении кислотности увеличивается неравномерность почернения фотопластинки (рис. 3.9), так как при этом усиливается гидролиз, приводящий к образованию коллоидов.

3.1.1.9. Спектрофотометрический метод

Этот метод имеет особое значение при исследовании актиноидных элементов, особенно при работе с неустойчивыми валентными состояниями. Характерные спектры поглощения этих элементов, весьма резко отличающиеся для разных степеней окисления, позволяют изучать комплексообразование элемента, одновременно контролируя его валентность. С помощью спектрофотометрического метода изучены, в частности, многие комплексы нептуния и плутония, находящиеся в различных степенях окисления.

3.1.1.10. Метод диффузии

Метод диффузии позволяет судить о размерах частиц радиоактивного вещества в растворе. Связь между размером частиц (r , см) и коэффициентом диффузии (D , см²/с) устанавливается уравнением Эйнштейна–Стокса:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_0 \eta} \cdot \frac{1}{r}, \quad (3.9)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,3 Дж/град·моль); N_0 – число Авогадро; η – вязкость среды.

Строго говоря, приведенное уравнение справедливо лишь для незаряженных сферических частиц, размеры которых значительно превышают размеры частиц растворителя.

Панет и Хевеши, которые первыми применили этот метод, нашли, что для многих радиоактивных веществ коэффициент диффузии имеет аномально низкие значения. Это указывает на их коллоидное состояние в растворе.

Ни один отдельно взятый метод изучения состояния радиоактивного элемента никогда не даст однозначного ответа о форме его нахождения: это можно установить только комплексом методов исследований.

Весьма наглядную информацию о комплексности методов определения состояния радиоактивных изотопов дают рис. 3.10 и 3.11.

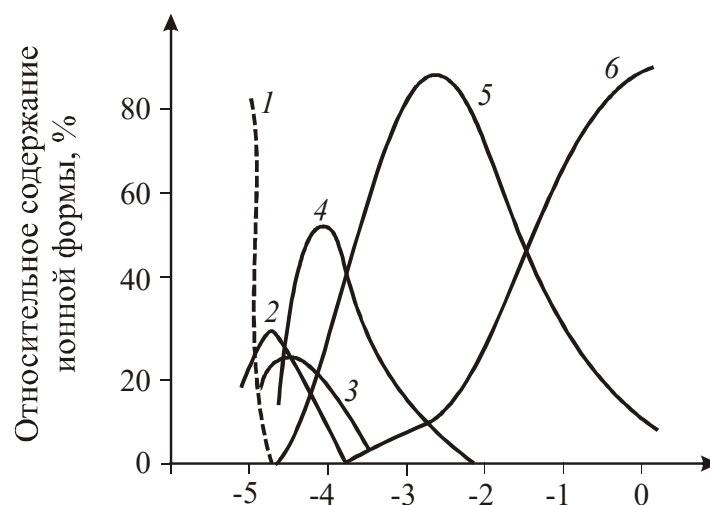


Рис. 3.10. Зависимость содержания ионных форм протактиния во фторидных растворах разной кислотности от концентрации ионов фтора: 1 – $\text{Pa}(\text{OH})_x\text{F}_n^{(5-x-n)+}$; 2 – PaF_4^+ ; 3 – PaF_5 ; 4 – PaF_6^- ; 5 – PaF_7^{2-} ; 6 – PaF_7^{3-}

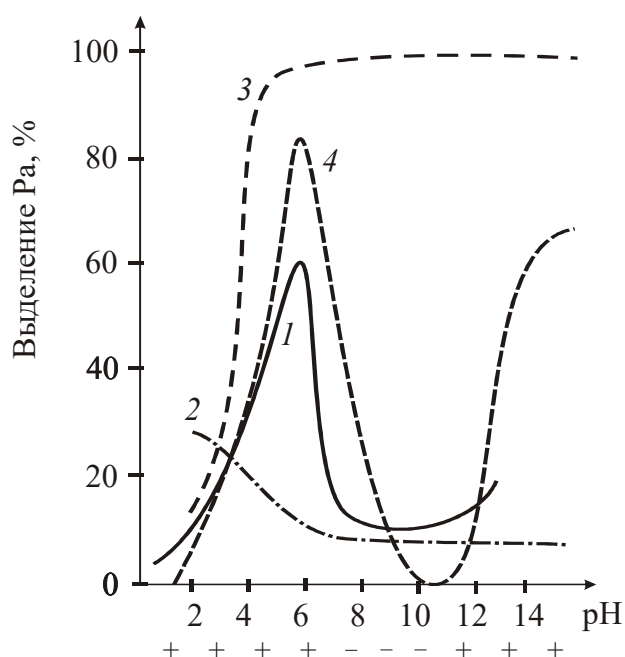


Рис. 3.11. Зависимость состояния протактиния-233 при концентрации $\sim 10^{-12}$ моль/л от pH раствора: 1 – адсорбция на кварцевом стекле; 2 – десорбция с поверхности стекла; 3 – задержание целлофановым ультрафильтром; 4 – осаждение при центрифугировании

3.1.2. Общие выводы к разделу 3.1

1. Радиоактивные изотопы могут находиться в следующих состояниях: ионном, комплексном, молекулярном, истинно-коллоидном, псевдоколлоидном.

2. Сильно разбавленные растворы радиоактивных изотопов могут быть полидисперсны, т.е. одновременно находиться в нескольких состояниях.

3. Коллоидное состояние определяется химическими свойствами изотопа.

4. Образование истинных коллоидов связано с достижением произведения растворимости труднорастворимого соединения.

5. Только комплекс методов позволяет определить, в какой коллоидной форме находятся микрокомпоненты.

6. Закономерности в состоянии радиоактивных изотопов:

а) щелочные элементы не образуют никаких коллоидов в широком интервале pH, а находятся в растворе в виде простых ионов;

б) щелочно-земельные элементы находятся в растворе в ионном состоянии и могут образовывать адсорбционные (псевдо-) коллоиды; склонность к образованию последних растет с атомной массой;

в) трёх-, четырёх-, пятивалентные элементы могут образовывать различные продукты гидролиза, могут находиться в ионном, молекулярном состояниях, т.е. находиться во всех формах, в том числе одновременно.

3.2. Состояние радиоактивных изотопов в твердых телах

При рассмотрении вопроса о состоянии радиоактивных изотопов в твердой фазе следует различать материнские и дочерние изотопы, т.к. первые существовали в момент образования кристалла, вторые образовались в результате радиоактивного распада уже в готовом кристалле. В результате распада в кристалле могут образоваться:

а) газообразные вещества;

б) твердые вещества;

в) дочерние изотопы материнских веществ (в урановых минералах это U^{238} и U^{234} , в ториевых $Th^{232} - Th^{228}$);

г) стабильные изотопы ($Pb^{206; 207; 208}$, Ar, He).

Кроме распада радиоактивные изотопы могут образовываться (в твердой фазе) в результате ядерных реакций при облучении твердых мишеней. При этом могут образовываться изотопы облучаемого элемента (n, γ -реакции) или изотопы других элементов.

О состоянии радиоактивных изотопов в твердом теле можно судить по следующим процессам:

- а) эманлирующая способность кристаллов;
- б) выщелачиваемость радиоактивных изотопов из кристаллов;
- в) сублимация радиоактивных изотопов.

3.2.1. Эманирование

Эманирование – выделение из вещества радиоактивного инертного газа, который образуется в результате ядерных превращений.

Эманационный метод изучения состояния радиоактивных изотопов в твердой фазе заключается в изучении выделения радиоактивного газа и дает возможность сделать выводы о физико-химическом состоянии системы, о внутренней поверхности тела, о фазовых (аллотропных и полиморфных) переходах, о процессах рекристаллизации, спекания, химического превращения и т.д.

Мерой, характеризующей выделение эманации из одного вещества, является *эманлирующая способность* (E). Под эманлирующей способностью какого-либо тела подразумевается отношение количества выделяющегося из этого тела радиоактивного газа радона (эманации) к общему количеству радона (эманации), образующемуся в результате радиоактивного распада материнского вещества за этот же период времени.

Благодаря явлению отдачи, когда новое ядро, образующееся в результате α -распада ${}_Z\text{X}^A \rightarrow {}_{(Z-2)}\text{X}^{A-4} + {}_2\text{He}^4$ приобретает кинетическую энергию $\sim 0,1$ МэВ и может покинуть пределы твердого тела в атмосферу, окружающую твердое тело, может выделиться лишь небольшая часть эманации $E_{\text{отд.}}$. Остальные атомы отдачи заканчивают свой пробег внутри тела и могут выйти из его пределов лишь посредством относительно медленного процесса диффузии ($E_{\text{д}}$).

Таким образом, эманлирующая способность E складывается из эманлирующей способности вследствие отдачи ($E_{\text{отд}}$) и эманлирующей способности, обусловленной диффузией радона ($E_{\text{д}}$):

$$E = E_{\text{отд.}} + E_{\text{д}}. \quad (3.10)$$

Составляющая $E_{\text{отд}}$ не зависит от температуры, поскольку энергия атома отдачи ($\sim 10^5$ эВ) значительно превышает тепловую энергию атомов твердого тела ($\sim 0,05$ эВ).

Составляющая $E_{\text{д}}$ пропорциональна коэффициенту диффузии D , который зависит от температуры:

$$D = D_0 e^{-W/RT}, \quad (3.11)$$

где D – коэффициент диффузии, W – энергия активации процесса диффузии. Тогда

$$E_0 = A e^{-W/2RT}, \quad (3.12)$$

где $A = \text{const.}$

Например, с ростом температуры эманлирующая способность хлорида бария незначительно увеличивается до 400 °С (рис. 3.12), далее она резко возрастает. При этой температуре и выше происходит разрыхление кристалла, в результате чего резко усиливается диффузия элементов. Понижение эманлирующей способности при 830–920 °С объясняется перекристаллизацией, «залечиванием» трещин и исчезновением пор. При дальнейшем нагревании эманлирующая способность увеличивается и достигает 100 % при плавлении.

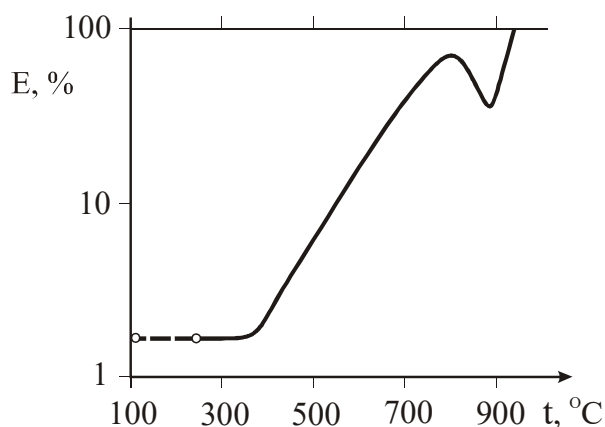


Рис. 3.12. Зависимость эманлирующей способности хлорида бария от температуры

Переход кристалла из одной модификации в другую при изменении температуры сопровождается скачкообразным изменением эманлирующей способности.

Величина поверхности вещества, из которого происходит эманирование, существенно сказывается на эманлирующей способности. Так, для свежеприготовленного гидроксида железа с сильно развитой поверхностью она близка к 100 %, но по мере старения осадка его эманлирующая способность резко падает.

3.2.2. Выщелачивание и сублимация

О состоянии радиоактивных изотопов в твердых телах можно судить по их способности переходить в раствор при воздействии на

твердое тело различных селективно действующих растворителей (не растворяющих основное вещество). Этим методом в основном изучались минералы, содержащие радиоактивные вещества.

Материнские изотопы, входящие в состав кристаллической решетки, будут переходить в раствор лишь в случае растворения самого кристалла, т.е. нарушении его решетки. Дочерние изотопы, находящиеся в капиллярах и дефектах решетки, могут переходить в раствор, не нарушая целостности решетки.

В капилляры и дефекты решетки продукты распада попадают в результате вылета ядер отдачи и вследствие их диффузии. Поскольку процесс диффузии очень медленный, то диффузия может оказать влияние только на выщелачивание долгоживущих изотопов. Влияние диффузии на результаты выщелачивания радия иллюстрируется данными табл. 3.1.

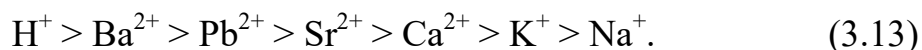
Таблица 3.1

Влияние диффузии на результаты выщелачивания радия

№ операции выщелачивания	%	Примечание
1	0,068	Выщелачивание проведено непосредственно одно за другим
2	0,004	
3	0,003	
4	0,069	Выщелачивание проведено через 1,5 года

Из таблицы видно, что вымытый из капилляров радий накапливается вновь по истечении времени, достаточного для диффузии.

Радий находится в капиллярах в адсорбированном состоянии. В пользу этого говорит тот факт, что он быстрее выщелачивается растворами солей, чем чистой водой, причем по силе действия катионы располагаются в таком же порядке, как и в ряду десорбентов:



Следует отметить, что U^{234} , являющийся дочерним продуктом U^{238} , находится в кристалле в более подвижном состоянии. При выщелачивании урана 0,1N раствором Na_2CO_3 соотношение $\text{U}^{234}:\text{U}^{238}$ в растворе повышалось до 1,23.

Такой же результат дают опыты по сравнительной возгонке радиоактивных изотопов из твердых тел. Уран, возогнанный из урановой смолки в вакууме при 800 °C, был значительно обогащен U^{234} : $\text{U}^{234}:\text{U}^{238} = 3,2$.

Так как дочерний U^{234} образуется из U^{238} через ряд элементов (Th и Pa), отличающихся по химическим свойствам от урана, а также вследствие явления отдачи, положение его в твердом теле, естественно, отличается от положения материнского изотопа (который участвует в построении кристаллической решетки). Этим и объясняется более подвижное состояние U^{234} , его более легкая возгоняемость и выщелачиваемость.

3.2.3. Общие выводы по разделу 3.2 (по И.Е. Старику)

1. Атомы материнских радиоактивных изотопов находятся преимущественно в узлах кристаллической решетки. Большая часть атомов дочерних радиоактивных изотопов находится в виде ионов, адсорбированных на стенках капилляров (всегда имеющих в реальных кристаллах), и меньшее – растворено в капиллярной влаге.

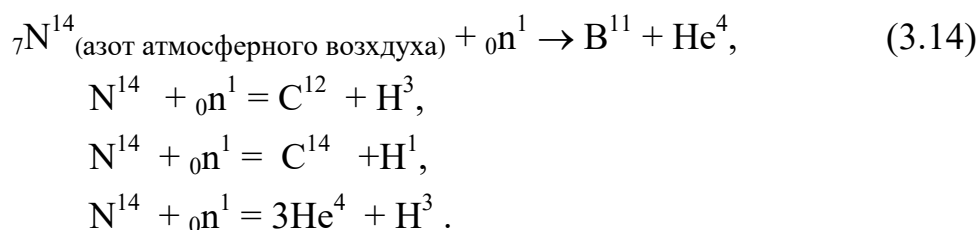
2. Материнские радиоактивные изотопы могут попадать в капилляры и трещины решетки, где они существуют, по-видимому, в виде гидролизированных форм.

3. При выщелачивании радиоактивных изотопов из минералов, а также при их отдельной возгонке, может происходить изменение их соотношения, изотопный состав в отдельных частях решетки может быть различным.

3.3. Состояние радиоактивных изотопов в газовой фазе

В газовой фазе (в данном разделе это атмосферный воздух) радиоактивные изотопы могут присутствовать по ряду причин.

1. Под действием космического излучения в атмосфере непрерывно образуются радиоактивные изотопы (см. также раздел 2.3.3). Помимо радиоуглерода и трития, которые образуются по уже знакомым реакциям, источниками радиоактивных изотопов являются следующие реакции:



2. Значительное количество радиоактивных изотопов появляется в газовой фазе в результате эманирования земной поверхности, чем и

объясняется присутствие изотопов радона и продуктов их распада в атмосфере.

3. В атмосферу могут попадать искусственные радиоактивные изотопы: благородные газы, галогены – те, которые имеют дочерние радиоактивные изотопы, находящиеся в ином агрегатном состоянии. Кроме этого, среди продуктов деления в ядерном топливе есть элементы, образующие газы (криптон, ксенон, радон). Например, летучий тетраоксид рутения настолько загрязнил атмосферу, что получение нерадиоактивного металлического рутения стало в настоящее время практически невозможным.

Наряду с этим при охлаждении ядерных реакторов воздухом в результате нейтронного облучения образуется радиоактивный Ar^{41} .

4. Явление отдачи атомов при радиоактивном распаде также приводит к появлению радиоактивных изотопов в атмосфере. В некоторых случаях отдача при вылете радиоактивной частицы так велика, что ее хватает на отрыв от вещества целой группы атомов (агрегата). Это явление получило название агрегатной или групповой отдачи.

Радиоактивные изотопы в газовой фазе могут существовать в различных формах. Газообразные радиоактивные изотопы образуют атомы и молекулы, а вещества, для которых в макроколичестве характерно твердое состояние – в виде агрегатов различной величины. Образованию агрегатов способствует наличие полярных молекул. Доказано существование агрегатов, состоящих из радиоактивных атомов, окруженных полярными молекулами, и с другой стороны – существование агрегатов, состоящих из неактивного материала, на котором сорбируется радиоактивный изотоп.

Для изучения состояния радиоактивных элементов в газовой фазе используются методы центрифугирования, ультрафильтрации, седиментации, диффузии, радиографии и т.д. При изучении мелко-дисперсных аэрозолей применяются методы ультрамикроскопии и электрономикроскопии.

Твердые частицы радиоактивных веществ, находящиеся во взвешенном состоянии в воздухе, носят название аэрозолей. Аэрозоли делятся на неустойчивые во времени (пыли) с размерами частиц более 10 мкм и устойчивые во времени (размер частиц менее 1 мкм). Аэрозоли с частицами от 1 до 10 мкм обладают промежуточными свойствами. Около 90 % радиоактивных аэрозолей имеют эквивалентный диаметр менее 0,5 мкм.

Контрольные вопросы к разделу 3

1. Что такое произведение растворимости для труднорастворимых соединений?
2. Что такое коллоидные частицы, их характеристика?
3. Назовите основные формы состояния РАИ в растворах.
4. Дайте определение псевдорadioколлоидов, их характеристику.
5. Назовите важнейшие методы изучения состояния РАИ в растворах.
6. В чем сущность методов адсорбции и десорбции в растворах?
7. Какие формы состояния можно установить методами фильтрации и ультрафильтрации?
8. Какие формы состояния можно установить методами центрифугирования и ультрацентрифугирования?
9. На чем основан метод диализа?
10. В чем заключается сущность метода электромиграции?
11. Сформулируйте основные закономерности состояния РАИ в растворах.
12. В каких состояниях могут находиться РАИ в твердых телах?
13. Какими методами можно установить состояние РАИ в твердых телах?
14. В какой форме преимущественно находятся атомы РАИ в твердых телах?
15. Из каких составляющих складывается эманулирующая способность твердых тел?
16. В каких агрегатных состояниях могут попадать РАИ в атмосферу?
17. Что такое явление отдачи?

4. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. Общие положения

Разделение элементов, в том числе и радиоактивных, в большинстве случаев проводится в двухфазных гетерогенных системах: жидкость–твердое (ж–т); жидкость–жидкость (ж–ж); жидкость–газ (ж–г); твердое–газ (т–г); твердое–твердое (т–т); газ–газ (г–г).

Системы твердое–твердое используются крайне редко вследствие малых скоростей диффузии, либо взрывного характера взаимодействия в высокоэнергетических конденсированных системах (например, пороха, твердые ракетные топлива). Системы газ–газ (или пар–пар, газ–пар) являются гомогенными и не могут быть использованы для выделения и разделения радиоактивных элементов.

Распределение веществ в гетерогенных системах описывается термодинамикой (в случае достижения равновесия) и (или) кинетикой гетерогенных физико-химических процессов. В значительной степени методы получения всех особо чистых веществ были разработаны на основании закономерностей, полученных при изучении бесконечно разбавленных радиоактивных систем.

Если радиоактивное вещество находится в весовых количествах и период его полураспада достаточно велик, то законы его распределения ничем не отличаются от общеизвестных законов распределения для стабильных элементов. Если же вещество присутствует в весовых количествах, но период полураспада мал, то на законы распределения сказывается влияние собственной радиоактивности.

Наконец, если радиоактивное вещество находится в микроколичествах, а период полураспада не учитывается (достаточно велик), то в этом случае справедливы свои (радиохимические) законы распределения. Эти законы стали известны благодаря появлению радиохимии и именно они будут рассмотрены в данном разделе.

Закон распределения между двумя фазами микроколичеств радиоактивных элементов один и тот же для всех возможных сочетаний фаз по две.

При достижении равновесного состояния разность химических потенциалов (μ) вещества в обеих фазах равна нулю или $\mu_1 = \mu_2$ (где μ_1 и μ_2 – соответственно химические потенциалы распределяемого вещества в 1-ой и 2-ой фазах). Поскольку обе фазы не являются идеальными растворами, то при постоянных температуре и давлении справедливо соотношение

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln a_1, \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2,\end{aligned}\tag{4.1}$$

где μ_1^0 и μ_2^0 – стандартные потенциалы, а a_1 и a_2 – термодинамические активности распределяемого вещества в обеих фазах. Стандартные потенциалы зависят от условий стандартизации, поэтому если за стандартное состояние принять идеальное состояние, то $\mu_1^0 \neq \mu_2^0$. Тогда (4.1) преобразуется в выражение

$$K = \frac{a_1}{a_2},\tag{4.2}$$

где
$$K = \exp\left(-(\mu_2^0 - \mu_1^0)RT\right)$$

или
$$RT \ln K = \mu_1^0 - \mu_2^0,$$

т.е. величина K является константой, служащей мерой распределения вещества между двумя фазами. Ясно, что для определения величины K необходимо знать активности или коэффициенты активности распределяющегося вещества в обеих фазах. Определение этих данных экспериментально затруднено. Поэтому на практике пользуются вместо констант распределения K коэффициентами распределения α

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2},\tag{4.3}$$

где C_1 и C_2 – аналитические концентрации распределяемого вещества в обеих фазах. Коэффициент распределения в общем случае уже не является постоянной величиной в отличие от величины K , а зависит от отношения концентраций веществ.

В системе жидкость–газ закон известен под названием Генри–Дальтона; в системе жидкость–жидкость – закон Бертло–Нернста; в системе жидкость–твердое – закон Хлопина; твердое–газ – закон Никитина.

Этот закон соблюдается при выполнении следующих условий:

1) фазы находятся в состоянии истинного термодинамического равновесия;

2) состав обеих фаз в процессах распределения не меняется;

3) состояние распределяющегося вещества в обеих фазах неизменно.

Первое условие практически всегда может быть соблюдено; некоторые затруднения возникают при рассмотрении процессов распределения между жидкой и твердой фазами, для которых харак-

терны некоторые особенности и которые будут рассмотрены более подробно ниже.

Второе условие соблюдается в том случае, если изменение концентраций в ходе распределения не влечет изменения состава фаз. Это имеет место при микроколичествах распределяемого вещества (в одной фазе $C = 0$, в другой. $C \rightarrow 0$; после распределения концентрации C в обеих фазах стремятся к нулю). Хлопин показал, что это условие выполнимо в пределах концентраций 10^{-3} – 10^{-10} моль/л и менее.

Третье условие выполняется практически всегда, а в случае невыполнения закон несколько меняет форму. Например, при экстракции:

$$K_{распр} = \frac{C_1^n}{C_2^{1/m}}, \quad (4.4)$$

где n – число частиц, на которые распадаются молекулы в первой фазе; m – степень ассоциации во второй фазе.

Наибольшее распространение в радиохимии получили методы, основанные на распределениях в системах жидкость – твердое, жидкость – жидкость, газ – твердое. Сюда относятся:

- I – методы соосаждения (1 – сокристаллизации и 2 – адсорбции),
- II – методы ионного обмена;
- III – методы экстракции;
- IV – электрохимические методы;
- VII – методы адсорбции газов.

Контрольные вопросы к разделу 4.1

1. Дайте определения понятиям компонент, фаза, система.
2. Чем обусловлены особенности процессов распределения РАИ между любыми двумя фазами?
3. Что такое химический и стандартный химический потенциалы?
4. Чем характеризуется (формально и на практике) состояние истинного термодинамического равновесия?
5. Сформулируйте законы Генри – Дальтона и Бертло – Нернста.
6. Сформулируйте основные условия равновесного распределения компонента между двумя фазами.
7. Чем обусловлены затруднения при достижении равновесия между твердой и жидкой фазами?
8. На сочетаниях каких фаз основаны методы выделения и разделения веществ?

4.2. Распределение микрокомпонентов между твердой и жидкой фазами

4.2.1. Соосаждение

Радиоактивные элементы зачастую находятся в столь малых концентрациях (менее 10^{-10} моль/л), что не могут осаждаться с образованием собственной твердой фазы, т.к. не достигается величина произведения растворимости (ПР) даже для самых труднорастворимых соединений.

Если радиоактивные элементы находятся в растворе в ультра-малых концентрациях и при этом добавление веществ, способных давать труднорастворимые соединения, не приводит к образованию самостоятельной твердой фазы, то выделяют его из раствора соосаждением с носителем, концентрация которого в растворе достаточна для образования твердой фазы.

Таким образом, *соосаждение* – это процесс, в котором микрокомпонент увлекается из раствора осаждающимся макрокомпонентом-носителем. Этот процесс практически всегда имеет место при осаждении макрокомпонентов системы, т.е. всегда происходит захват примесей осадком.

Известно несколько типов носителей:

- 1) изотопные носители;
- 2) специфические неизотопные носители;
- 3) неспецифические неизотопные носители.

В первом случае в качестве носителя применяют стабильный изотоп (или смесь стабильных изотопов) данного элемента. Поскольку химические свойства изотопов практически одинаковы, то по поведению нерадиоактивного изотопа-носителя можно судить о химической природе изучаемого радиоактивного изотопа. Применяют такие носители главным образом для установления химической природы и выхода продуктов при различных ядерно-химических процессах. Следует иметь в виду, что отделить изотопы микро-компонента от изотопов-носителей после соосаждения химическими методами невозможно.

Во втором случае носителем является элемент, химические свойства которого аналогичны, но не тождественны таковым для изучаемого микрокомпонента. Основной целью применения носителей-аналогов (т.е. специфических неизотопных носителей) является установление химической формы и выделение исследуемого микрокомпонента (часто с последующим отделением от носителя).

В третьем случае применяются соединения элементов, свойства которых значительно отличаются от свойств соответствующих соединений изучаемого микрокомпонента (т.е. неспецифические неизотопные носители).

Во всех трех рассмотренных случаях распределяемый микрокомпонент должен находиться в ионном, либо молекулярно-дисперсном состоянии, поскольку радиоколлоиды легко могут потерять свою устойчивость (коагулировать), не подчиняясь определенным закономерностям.

В первых двух случаях соосаждение является результатом объемного распределения микрокомпонента между осадком и раствором, т.е. происходит сокристаллизация.

В последнем, третьем, случае, происходит поверхностно-объемное распределение, так называемое адсорбционное соосаждение.

4.2.2. Сокристаллизация

Сокристаллизация – это процесс соосаждения микрокомпонента с кристаллическими осадками, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы, участвуя в построении кристаллической решетки макрокомпонента. При этом образуются смешанные кристаллы (твердые растворы) – но это не механическая смесь ионов, атомов, молекул, а все они являются равноправными участниками в построении кристаллических решеток.

Впервые правило соосаждения было сформулировано Фаянсом (1913 г.): *если радиоактивный элемент образует трудно-растворимое соединение с анионом макрокомпонента, то он выпадает в осадок совместно с макрокомпонентом и в том большем количестве, чем меньше растворимость этого соединения.*

Однако этого условия недостаточно, чтобы добиться полноты осаждения микрокомпонента. Например, изотоп ThВ (изотоп свинца-212) не осаждается полностью на йодной ртути, хотя PbI_2 плохо растворим.

В 1924 г. В.Г. Хлопин (один из основателей советской радиохимии, впоследствии академик, научный руководитель радиохимического раздела Атомного проекта СССР) предложил, а в 1926 г. О. Ган сформулировал условия, достаточные для выделения микрокомпонента: *радиоактивный или любой другой химический элемент, находящийся в виде следов (микрокомпонент), переходит*

из раствора в твердую кристаллическую фазу, если он с анионом твердой фазы образует соединение, кристаллизующееся изоморфно или изодиморфно.

Изоморфные вещества способны к совместной кристаллизации и образуют фазы переменного состава, которые называются твердыми растворами (смешанными кристаллами), что является основным признаком изоморфизма.

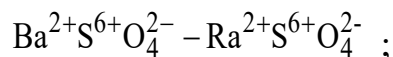
Явление изоморфизма открыл Митчерлих в 1819 г. Изоморфными он называл вещества, сходные в химическом отношении, обладающие одинаковой кристаллической формой (структурой) и способные образовывать смешанные кристаллы. Развитие его работ и более широкое понимание изоморфизма дано в трудах Гримма (1924г.) и Гольдшмидта (1927г.). Дальнейшее развитие этих работ основано на рентгенографическом изучении строения кристаллов.

Истинно изоморфными являются вещества аналогичной кристаллической структуры, которая определяется:

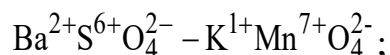
- 1) одинаковым численным соотношением различных частиц, образующих кристалл;
- 2) близким соотношением размеров;
- 3) сходством поляризационных свойств частиц;
- 4) однотипностью связи.

Гольдшмидт различал 3 вида изоморфизма:

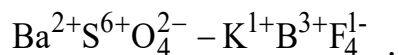
- 1) у обоих соединений сумма зарядов атомов, входящих в их состав, и распределение зарядов по отдельным частицам одинаковы:



- 2) сумма зарядов одинакова, но их распределение по отдельным частицам различно:



- 3) сумма зарядов ионов различна, но число атомов одинаково:



В двух последних случаях изоморфизм не истинный; изучение таких и многих других систем было вызвано большим количеством разнообразных смешанных кристаллов.

Классификация смешанных кристаллов

Современные представления изоморфизма целиком базируются на изучении кристаллических решеток соединений. В настоящее время различают 5 видов смешанных кристаллов.

1. Смешанные кристаллы I-го рода (изоморфизм замещения).

Ион в решетке I-го компонента замещается ионом II-го иона. Характеристика микро- и макрокомпонентов:

- 1) близость размеров атомов;
- 2) одинаковая симметрия элементарных ячеек ;
- 3) близкие поляризующие свойства (например, $KCl - RbCl$).

К этому виду относится и изодиморфизм.

2. Смешанные кристаллы II-го рода (изоморфизм внедрения).

Атомы II-го типа занимают пустоты в решетке I-го компонента, например, углерод в решетке Fe или Ti. Для такого изоморфизма необходима большая разница в размерах основного и внедряющегося атома.

3. Смешанные кристаллы, образующиеся заполнением пространства (изоморфизм заполнения пространства). Например, система $CaF_2 - YF_3$. Иттрий с атомным радиусом 0,97 ангстрем замещает в решетке CaF_2 атом Ca с радиусом 1,04 ангстрем, а третий атом фтора занимает октаэдрические пустоты.

Эти 3 группы смешанных кристаллов относятся к истинному изоморфизму.

4. Гриммовские смешанные кристаллы.

По Гримму изоморфизм имеет место при наличии аналогии химических соединений ($Ba(Pb)SO_4 - K(NH_4, Na)MnO_4$; $NaCl - KCl$) при сходстве симметрии элементарных ячеек и близости их размеров.

Образование смешанных кристаллов связано с возникновением участков кристаллов одного компонента в другом, поэтому для такого рода изоморфизма имеет место нижняя граница смешиваемости. В этом случае при концентрации микрокомпонента ниже определенной образования смешанных кристаллов не происходит.

С целью расширения понятия Гриммовского изоморфизма было введено понятие изодиморфизма (принудительный изоморфизм):

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.

Например, $BaCl_2$ и $PbCl_2$. $BaCl_2$ кристаллизуется в виде дигидрата в моноклинной системе, а $PbCl_2$ – безводный – в ромбической. Однако они могут соосаждаться, образуя смешанные кристаллы, при этом

Таблица 4.1

Системы с образованием смешанных кристаллов

Тип смешанных кристаллов и их признаки	Примеры систем	Примечание
<u>Истинные</u> - одинаковая валентность; - однотипные химические формулы; - близкие молекулярные объемы	$\text{Ra} - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ra} - \text{BaC}_2\text{O}_4 -$ - 6,5М раствор NaCl $\text{Pb} - \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn} - \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	–
<u>Гриммовские</u> - одинаковые кристаллические решетки; - разная химическая природа	$\text{BaSO}_4 - \text{KMnO}_4$ $\text{BaCrO}_4 - \text{KMnO}_4$ $\text{PbClO}_4 - \text{BaSO}_4$ $\text{CaCO}_3 - \text{NaNO}_3$	–
<u>Аномальные</u> - 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)	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{LaF}_3 - \text{ThF}_4 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{LaF}_3 - \text{RaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Ферроцианиды тяжелых металлов (Fe, U, Zr и др.) – ферроцианиды щелочных металлов $\text{Pu}^{4+} - \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Ce}^{3+} (\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Am}^{3+}, \text{Pu}^{4+}, \text{Zr}^{4+}) -$ – 0,5М HNO_3	Самые распространенные По Хлопину и Никитину просходит замена участка решетки, а не иона Предполагается внедрение двойных солей и комплексных солей и ионов
Образование внутриадсорбционных соединений	$\text{ThB} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{PbSO}_4 -$ – H_2O $\text{ThB} - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{PbC}_2\text{O}_4 -$ H_2O	Коэффициенты кристаллизации D очень велики (до 300), возможна верхняя граница смешиваемости, степень соосаждения зависит от присутствия многозарядных ионов (Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.)

микрокомпонент – PbCl_2 – кристаллизуется в двухводной форме («принужденно»).

5. Аномально смешанные кристаллы – это смешанные кристаллы, не отвечающие изоморфизму по Гримму–Гольдшмидту. Например, смешанные кристаллы $\text{NH}_4\text{Cl–FeCl}_3$.

Такие кристаллы, подобно Гриммовским, могут иметь нижнюю границу смешиваемости, а кроме того – и верхнюю (подобно внутриадиорбционным системам).

Сокристаллизация характеризуется следующими признаками:

- время достижения равновесия велико (от часов до суток);
- повторное переосаждение не изменяет распределение микрокомпонента;
- добавление посторонних адсорбирующихся ионов не влияет на распределение микрокомпонента;
- изменение заряда поверхности осадка не влияет на распределение микрокомпонента.

Следует отметить, что учение об изоморфизме нельзя считать до конца разработанным, т.е. связь между изоморфизмом и образованием смешанных кристаллов установлена не полностью.

4.2.2.1. Гомогенное (равновесное, равномерно) распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами

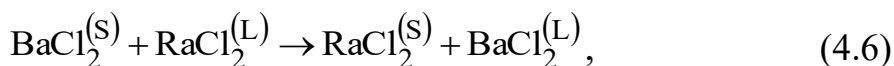
Процессы изоморфной и изодиморфной сокристаллизации в зависимости от условий опыта могут приводить к равновесному (гомогенному, равномерному) или неравновесному (гетерогенному, неравномерному) распределению микрокомпонента по всему объему твердой фазы.

При гомогенном распределении концентрация микрокомпонента одинакова во всех точках объема твердой фазы.

При соблюдении условий равновесия распределение должно подчиняться известному закону:

$$C_{\text{т}}/C_{\text{ж}} = \text{const} = \alpha.. \quad (4.5)$$

Это можно проверить термодинамически. Рассмотрим процесс сокристаллизации на примере хлоридов радия и бария:



здесь индексы (S – твердое и L – жидкое) означают принадлежность компонента к твердой и жидкой фазам соответственно.

В случае достижения термодинамического равновесия химические потенциалы распределяющегося компонента в обеих фазах должны быть одинаковы:

$$\mu_{RaCl_2}^L = \mu_{RaCl_2}^S. \quad (4.7)$$

Поскольку концентрация радия ничтожно мала (т.е. раствор является бесконечно разбавленным), то активности можно заменить на концентрации:

$$\mu_{RaCl_2}^S = \mu_{RaCl_2}^{S0} + RT \ln C_{RaCl_2}^S$$

$$\mu_{RaCl_2}^L = \mu_{RaCl_2}^{L0} + RT \ln C_{RaCl_2}^L$$

где μ^{S0} , μ^{L0} – стандартные химические потенциалы чистого $RaCl_2$ – твердого и жидкого соответственно.

Так как $\mu^S = \mu^L$, то

$$\mu^{S0} + RT \ln C^S = \mu^{L0} + RT \ln C^L, \quad (4.8)$$

тогда
$$\frac{C_m}{C_{жс}} = \frac{C^S}{C^L} = \exp \frac{\mu^{L0} - \mu^{S0}}{RT} = \alpha = const, \quad (4.9)$$

т.е. распределение микрокомпонентов между твердой фазой и раствором (идеальными) описывается уравнением, подобным закону Бертло–Нернста.

Из этого вытекают те условия, при которых закон распределения микрокомпонентов справедлив:

- 1) должно соблюдаться истинное термодинамическое равновесие;
- 2) процесс сокристаллизации должен протекать при неизменном составе фаз;
- 3) состояние распределяющегося вещества в обеих фазах одинаково.

Возможность распределения радиоактивных изотопов в системах жидкость–твердое по закону Бертло–Нернста долгое время отрицалась большинством ученых. Основным теоретическим доводом было то, что из-за очень медленной скорости процессов диффузии в твердых телах при низких температурах не может быть обеспечено состояние истинного термодинамического равновесия между кристаллами и раствором.

Однако исследования В.Г. Хлопина показали, что в определенных условиях может быть достигнуто истинное термодинамическое равновесие и поэтому должен соблюдаться закон Бертло–Нернста.

Хлопин доказал это в опытах по распределению радия в процессах дробной кристаллизации. Основой его успеха явилось то, что в качестве распределяющегося вещества были взяты радиоактивные изотопы в бесконечно разбавленном состоянии, что и обеспечивало достижение второго условия (неизменность составов), необходимого для соблюдения закона Бертло–Нернста.

Хлопин сформулировал закон: *если два вещества являются изоморфными или изодиморфными и концентрация одного из них мала, то распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором при постоянной температуре и давлении характеризуется постоянной величиной и не зависит от количественного соотношения фаз.*

Сокристаллизация также описывается законом Хана: *микроколичества радиоактивного элемента кристаллизуются с макроэлементом, если оба образуют изоморфные или изодиморфные кристаллы с одинаковым противоионом.*

Экспериментальным путем В.Г. Хлопин с сотрудниками получил уравнение:

$$\frac{x \cdot \rho_T}{m_T} = K_x \frac{(a-x)\rho_P}{m_P}, \quad (4.10)$$

где x – доля микрокомпонента, перешедшая в твердую фазу; ρ_T и ρ_P – плотности твердой и жидкой фаз; m_T и m_P – массы твердой и жидкой фаз; a – общее количество микрокомпонента в системе; x – количество микрокомпонента в твердой фазе, K_x – константа Хлопина.

Уравнение 4.10 идентично уравнению, выражающему закон Бертло–Нернста, т.к.

$$\frac{x \cdot \rho_T}{m_T} = \frac{x}{V_T} = c_T; \quad \frac{(x_0-x)\rho_P}{m_P} = \frac{x_0-x}{V_P} = c_T, \quad (4.11)$$

где V_T и V_P – объем твердой фазы и раствора; c_T и c_P – концентрация микрокомпонента в кристаллах и растворе.

Более удобным для практических целей выражение закона Хлопина было предложено Гендерсоном и Кречком:

$$\frac{x}{y} = D \frac{x_0 - x}{y_0 - y}, \quad (4.12)$$

где x_0 (или a) и x – количества микрокомпонента в системе и в кристаллах; y_0 (или b) и y – количества макрокомпонента в системе и в

кристаллах; D – коэффициент кристаллизации.

Видно, что выражение 4.12 идентично выражению 4.10, если заменить m_P / ρ_P через $(y - y_0) / c$, m_T , через y и $K_x c / \rho_T$ через D . Здесь c – постоянная концентрация макрокомпонента в его насыщенном растворе.

Закон Хлопина во всех его формулировках есть ничто иное как *уравнение изотермы процесса сокристаллизации*. Типичные изотермы сокристаллизации приведена на рис. 4.1.

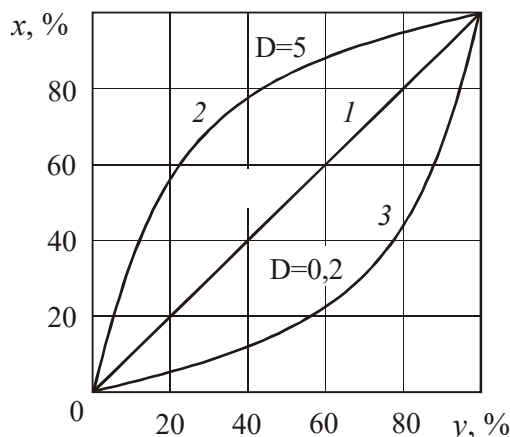


Рис. 4.1. Изотермы равновесной сокристаллизации: y – количество осажде-
денного макрокомпонента; x – количество осажденного микрокомпонен-
та; 1) $D=1$ – распределения нет; 2) $D=5$ – обогащение микрокомпонен-
том; 3) $D=0,2$ – обеднение микрокомпонентом

Коэффициент кристаллизации можно выразить:

$$D = \frac{x}{a - x} : \frac{y}{b - y} . \quad (4.13)$$

Таким образом, коэффициент кристаллизации показывает, во сколько раз больше твердая фаза обогащается или обедняется микрокомпонентом, чем макрокомпонентом. Последние выражения являются различными формулировками закона Хлопина.

Как отмечалось выше, трудность достижения равновесия обусловлена медленной диффузией компонентов в кристаллах. Хлопин нашел путь выравнивания концентраций микрокомпонента по объему твердой фазы: это оказалась многократная перекристаллизация.

Было установлено, что в случае образования кристаллов из сильно пересыщенных растворов число первоначально возникающих центров кристаллизации во много раз больше числа выросших впоследствии кристаллов. Таким образом, росту кристаллов предшествует образова-
ние большого числа зародышей, которые еще в стадии субмикрон

успевают многократно перекристаллизовываться и таким путем гомогенизироваться. Рост кристаллов в этом случае происходит путем срастания отдельных однородных кристаллов (субмикронов).

Физической причиной перекристаллизации является значительное отличие термодинамических свойств субмикронов от соответствующих свойств макрофаз. Это проявляется в повышенном давлении пара над мелкими частицами твердого вещества и в большей их растворимости. Например, частицы сульфата бария $BaSO_4$ размером около 0,7 мкм обладают растворимостью на 80 % больше растворимости обычных кристаллов, находящихся в равновесии с раствором (т.е. когда кристаллы обладают минимальной поверхностной энергией).

Таким образом, движущей силой процесса перекристаллизации является стремление системы к минимуму поверхностной энергии (избыточная поверхностная энергия проявляется в значениях избыточных термодинамических функций).

Вследствие различной растворимости частиц система не находится в устойчивом равновесии. Равновесие наступает тогда, когда полидисперсная система путем многократной перекристаллизации переходит в монодисперсную (растворимость частиц которой одинакова). Это происходит в результате очень интенсивного перемешивания, при этом происходит разрушение кристаллов и образование новых, т.е. неоднородные кристаллы непрерывно растворяются (происходит своего рода перемешивание в твердой фазе).

Для достижения этой цели Хлопин использовал несколько методов (путей).

Первый путь заключается в длительной многократной перекристаллизации кристаллов макрокомпонента в его насыщенном растворе, содержащем микрокомпонент. Для этого к мелкоизмельченной соли макрокомпонента добавляли насыщенный раствор макрокомпонента, содержащего микрокомпонент. Пробирки помещали в термостат и перемешивали до тех пор, пока концентрация микрокомпонента в насыщенном растворе не перестанет изменяться. Время установления равновесия – 3–4 недели (при 25 °C). Это путь установления равновесия снизу (K_x изменяется от 0 до K_x).

Второй путь состоит в кристаллизации из пересыщенного раствора при энергичном перемешивании. Для этого к мелкоизмельченной соли макрокомпонента добавляют насыщенный раствор макрокомпонента, содержащий микрокомпонент. Далее нагревают раствор до полного растворения и немедленно помещают в термостат с той температурой, при которой готовился насыщенный раствор макрокомпонента. Раствор перемешивают 4–8 часов до полного снятия

пересыщения, отделяют осадок и проводят анализ твердой и жидкой фаз на содержание макро и микрокомпонента.

Это так называемый прямой метод – здесь перекристаллизация идет настолько быстро, что равновесие успевает установиться уже в процессе образования кристаллов.

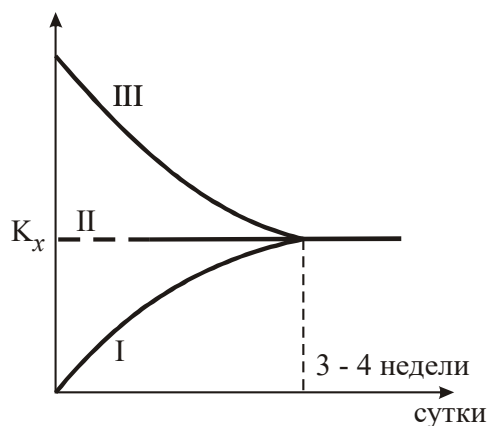


Рис. 4.2. Пути достижения равновесия: I – путь «снизу», II – «прямой» метод, III – путь «сверху»

Третий путь состоит в продолжительной многократной перекристаллизации заранее приготовленных смешанных кристаллов макро- и микрокомпонентов в насыщенном растворе макрокомпонента.

Это путь достижения равновесия сверху (K_x изменяется от 100 % до K_x). Для этого готовят насыщенный раствор чистого макрокомпонента и добавляют мелкоизмельченные смешанные кристаллы макро- и микрокомпонентов. При этой температуре энергично перемешивают до достижения равновесия.

Как следует из рис. 4.2, все три метода приводят к одному равновесному состоянию.

4.2.2.2. Влияние различных факторов на распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами

а) Влияние относительной растворимости макро- и микрокомпонентов

В самом начале истории радиохимии было принято считать, что способность к изоморфному соосаждению компонентов определяется соотношением их растворимостей. Действительно, обогащение твердой фазы микрокомпонентом ($D > 1$) происходит чаще всего в том случае, если растворимость его соединения меньше растворимости соединения макрокомпонента. В таком случае возможно было бы на основании экспериментальных значений коэффициентов кристаллизации судить о

растворимости солей и наоборот. В действительности имеется сложная и неоднозначная зависимость между относительной растворимостью микро- и макрокомпонентов и коэффициентом кристаллизации.

Таблица 4.2

Коэффициенты кристаллизации для некоторых солей *Ra* и *Ba*
и соотношение их растворимостей

Система	$\frac{\bar{m}_n^{(L0)}}{m_i^{(L0)}}$	$D_{i, n}$
Ba(Ra)Br ₂ – H ₂ O	1,91	10
Ba(Ra)Cl ₂ – H ₂ O	2,07	4,5
Ba(Ra)SO ₄ – H ₂ O	2,43	1,8
Ba(Ra)(NO ₃) ₂ – H ₂ O	0,83	1,6

m_n^{L0} , m_i^{L0} – моляльные растворимости соответственно макро- и микрокомпонентов.

б) Влияние температуры на распределение микрокомпонентов между кристаллами и раствором

Влияние температуры на распределение весьма сложно. В большинстве случаев повышение температуры приводит к уменьшению D , причем иногда влияние это настолько сильно, что происходит изменение значений от $D > 1$ до $D < 1$ (см. табл. 4.3).

В общем случае влияние температуры на коэффициент кристаллизации D , который зависит от свойств компонентов в их чистых насыщенных растворах и в совместном растворе, а также от работы образования твердого раствора (смешанных кристаллов) описывается уравнением А.П. Ратнера (чл.-корр. АН СССР, ученика и коллеги В.Г. Хлопина):

$$D = \left(\frac{a_{n\pm}}{a_{i\pm}} \right)^v \left(\frac{\gamma_{i\pm}}{\gamma_{n\pm}} \right)^v \exp \frac{\mu_i^{S0} - \mu_i^0}{RT}, \quad (4.14)$$

где i – микрокомпонент; n – макрокомпонент; $v = v_+ + v_-$ – общее число ионов, на которые диссоциируют молекулы микрокомпонента и носителя; $a_{\pm}$ – активности компонентов в чистых насыщенных растворах; $\gamma_{\pm}$ – среднеионные коэффициенты активности микро- и макрокомпонентов в совместном растворе; $(\mu_i^{S0} - \mu_i^0) = \Delta\mu$ – разность стандартных химических потенциалов микрокомпонента в твердой фазе, образованной чистым веществом, и в твердой фазе смешанного кристалла, т.е. работа по образованию 1 моль бесконечно разбавленного твердого раствора.

Таблица 4.3

Зависимость коэффициента кристаллизации от температуры

Система	T, °C	D
Ba (Ra) (NO ₃) ₂ –H ₂ O	0	2,31
	35	1,49
	101,8	0,654
Pb(Ra)(NO ₃) ₂ –H ₂ O	0	2,06
	25	2,47
	100	2,83
Ba(Ra) (CH ₃ COO) ₂ –H ₂ O	50	0,96
	75	0,92
	100	0,89

Уравнение Ратнера позволяет обосновать выбор специфического носителя для определенного микрокомпонента. Однако на практике из-за отсутствия справочных данных о значениях коэффициентов активностей и химических потенциалов в твердых растворах невозможно заранее подобрать носитель и поэтому практически всегда выбор носителя проводится экспериментально.

Анализ уравнения Ратнера показывает, что влияние температуры на величину коэффициента кристаллизации весьма сложно, поскольку его температурная зависимость определяется тепловыми эффектами нескольких различных процессов: изменяется константа равновесия гетерогенной ионообменной реакции, изменяется отношение коэффициентов активности, наконец, изменяется экспоненциальный множитель. Сложный вид функциональной связи $D(T)$ позволяет ожидать самой различной температурной зависимости коэффициента кристаллизации.

В то время как отношение термодинамических активностей макро- и микрокомпонентов и экспоненциальный множитель в уравнении 4.14 постоянны для любой системы, отношение коэффициентов активностей может изменяться в общем случае в зависимости от ионной силы раствора. При правильном подборе добавок изменение этого отношения может благоприятно сказаться на разделении.

в) Влияние состава жидкой фазы на распределение микрокомпонента между твердой фазой и раствором

Влияние состава жидкой фазы может носить совершенно различный характер в зависимости от того, каким образом изменяется состав раствора.

Хлопин сформулировал правило: «При изменении состава жидкой фазы коэффициент кристаллизации практически не меняется, если отношение термодинамических активностей ионов макро- и микрокомпонентов остается неизменным.

Если же изменение состава жидкой фазы влечет за собой неодинаковое изменение термодинамических активностей ионов макро- и микрокомпонентов в силу комплексообразования или образования недиссоциирующих соединений или по каким-либо другим причинам и если происходит преимущественное уменьшение термодинамической активности ионов макрокомпонентов, т.е. отношение активностей падает (a_n/a_i), то значения K_x и D возрастают, в противоположном случае их значения падают.»

Здесь речь идет о термодинамических активностях компонентов при одновременном присутствии в растворе в отличие от уравнения Ратнера. К этому же результату приводит и анализ уравнения Ратнера.

Отношение активностей можно регулировать за счет неодинакового изменения коэффициентов активностей при добавлении посторонних электролитов. Заметное влияние на коэффициент кристаллизации оказывают комплексообразующие вещества, если они в разной степени взаимодействуют с микро- и макрокомпонентами. Связь между коэффициентами кристаллизации для случая образования одного комплекса в системе дается уравнением 4.15. Преимущественное связывание радиоактивного элемента (микрокомпонента) приводит к уменьшению коэффициента кристаллизации, в то время как связывание элемента-носителя – к его возрастанию:

$$D_K = D \frac{1 + \frac{[AB^1]}{[A^1]}}{1 + \frac{K \cdot [AB^1]}{K^1 \cdot [A^1]}}, \quad (4.15)$$

где $[AB^1]$ и $[A^1]$ – концентрации комплексных и свободных ионов макрокомпонента; K и K^1 – константы устойчивости комплексов микро- и макрокомпонентов; D_K – коэффициент кристаллизации в присутствии комплексообразующего агента.

D_K отличается от D на множитель, величина которого зависит от отношения K/K^1 и от отношения концентраций связанных и свободных ионов макрокомпонента. Поскольку отношение K/K^1 неизменно для одной и той же системы, то распределение может измениться

вследствие увеличения степени закомплексованности макрокомпонента.

В случае $[A^1] \ll [AB^1]$ (практически полное закомплексовывание макрокомпонента) коэффициент кристаллизации достигает предельного значения для данной системы: $D_K \approx D \frac{K^1}{K}$. Очевидно, что с помощью

этих уравнений можно определить отношение констант устойчивости соединений микро- и макрокомпонентов. Кроме этого, если известна константа устойчивости макрокомпонента, то можно найти константу устойчивости комплексного соединения микрокомпонента. Это один из немногих методов определения констант устойчивости комплексных соединений элементов, которые могут быть доступны только в микроконцентрациях.

Таблица 4.4

Коэффициенты кристаллизации Sr^{2+} с $Ba(NO_3)_2$
в зависимости от доли Ba^{2+} , связанного в комплекс

$[Ba_{\text{компл}}]/[Ba_{\text{нecвяз}}]$	D_K	K_{Sr}/K_{Ba} (K/K^1)
1,63	0,0065	31,8
0,456	0,0116	33,6
0,195	0,0235	30,1
0,0195	0,083	среднее 30,5
0,000	0,13	30,7
		-

В табл. 4.4 приведены коэффициенты кристаллизации стронция с нитратом бария $Ba(NO_3)_2$ в присутствии трилона В, с которым оба элемента образуют комплексы типа $Na_2[Me(ЭДТА)]$. В общем случае изменение концентрации микрокомпонента в пределах микроконцентраций (до 0,1 М) практически не влечет изменения K и D .

На величину коэффициента кристаллизации может заметно влиять перемена растворителя, поскольку при этом изменяются термодинамические активности компонентов раствора.

г) Влияние второго микрокомпонента

Если в растворе присутствуют два не взаимодействующих друг с другом микрокомпонента и внедрение их в решетку макрокомпонента не вызывает изменения числа дефектов решетки, то их распределение происходит независимо друг от друга.

Если катион второго микрокомпонента имеет иную степень окисления, то его внедрение в кристаллическую решетку вызывает образование дополнительных дефектов, которые ведут себя подобно

примеси и влияют на D (чаще всего уменьшают).

д) Влияние состава твердой фазы

Плавное изменение состава твердой фазы достигается плавным изменением состава жидкой фазы, когда в раствор вводится второй микрокомпонент, изоморфно сокристаллизующийся с первым. В этом случае параллельно с изменением состава твердой фазы плавно изменяются K_x и D .

На рис. 4.3 показан характер изменения K_x с изменением состава твердой фазы на примере сокристаллизации радия с нитратом бария и свинца при 25 °С. Имеет место плавное уменьшение K_x от его значения для распределения радия в чистом нитрате бария к его значению для распределения в чистом нитрате свинца

Плавное изменение состава твердой фазы вызывает плавное изменение K_x и D . При резком изменении состава твердой фазы K_x и D изменяются скачкообразно. Так, при сокристаллизации радия с нитратом стронция до 34°С твердая фаза имеет состав $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при 34°С она переходит в безводную соль $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, при этом величина D резко возрастает, что видно из рис. 4.4.

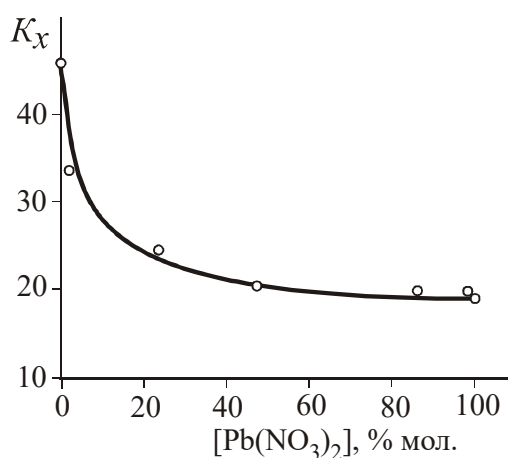


Рис. 4.3. Изменение константы распределения радия в зависимости от состава твердой фазы в системе $\text{Ba}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С

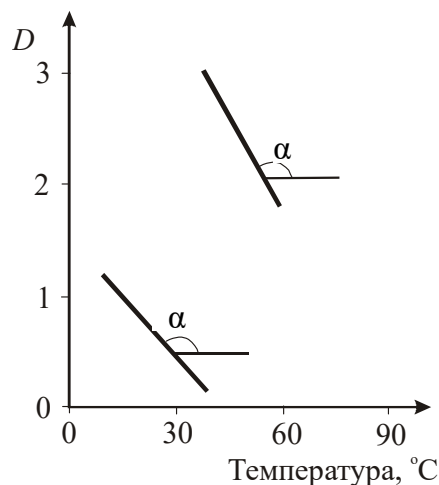


Рис. 4.4. Зависимость коэффициента сокристаллизации Ra с $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ от температуры

Плавное изменение состава твердой фазы вызывает плавное изменение K_x и D . Резкое изменение состава твердой фазы скачкообразно изменяет K_x и D .

4.2.3. Гетерогенное (неравновесное, неравномерное) распределение микрокомпонента в твердой фазе

Гетерогенное (неравновесное, неравномерное, логарифмическое) распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами может быть достигнуто медленным испарением растворителя при его непрерывным перемешивании, т.е. пересыщение снимается (как и во втором пути равновесной сокристаллизации) ростом кристаллов, создается же пересыщение за счет испарения, т.е. состав жидкой фазы постоянно изменяется (нарушается второй принцип равновесного распределения о неизменности составов фаз).

Рассмотрим сокристаллизацию бария и радия (микрокомпонент).

В каждый момент роста между поверхностью кристалла и раствором происходит ионный обмен, причем на поверхности кристалла наряду с ионами Ba^{2+} фиксируются и изоморфные ионы Ra^{2+} , количество которых прямо пропорционально их концентрации в растворе.

Если процесс происходит достаточно медленно для того, чтобы между поверхностным слоем кристалла и раствором успевало установиться равновесие, то к распределению Ra (в отношении каждого отдельного слоя растущего кристалла) может быть применено уравнение Хлопина в дифференциальной форме:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a - x}{b - y}, \quad (4.16)$$

где dx – количество микрокомпонента, перешедшего в элементарный слой кристаллов; dy – количество макрокомпонента, перешедшего в элементарный слой кристаллов; a и b – количества микро- и макрокомпонентов в системе; x и y – количества микро- и макрокомпонентов, перешедших к данному моменту кристаллизации в смешанный кристалл; λ – постоянная кристаллизации.

После образования первого слоя (элементарного) начинает образовываться второй слой кристаллов. Между новым элементарным слоем и раствором вновь устанавливается истинное равновесие; внутренние слои кристаллов экранированы наружными и в обмене ионами с раствором уже не участвуют, т.к. обмен между отдельными твердыми слоями практически не происходит вследствие медленных процессов диффузии и перекристаллизации.

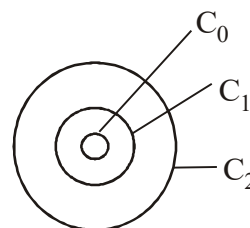
В этих условиях распределение микрокомпонента будет определяться значением постоянной кристаллизации λ (подобно D в гомогенном распределении).

В том случае, когда $\lambda = 1$ (например, при распределении изотопов), концентрация распределяющегося микрокомпонента будет одинакова во всех слоях и получится однородный кристалл.

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 $\lambda < 1$:

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

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



Преобразуем дифференциальное уравнение Хлопина:

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int \lambda \frac{dy}{b-y}, \quad (4.17)$$

$$\ln(b-y) + c = \ln(a-x); \quad c = \ln a - \ln b. \quad (4.18)$$

Из начальных условий ($\tau = 0, x = 0, y = 0$) получаем:

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \cdot \ln \frac{b}{b-y} \quad (4.19)$$

– это уравнение Дернера–Госкинса или закон логарифмического распределения. В этом уравнении все выражено через составы жидких фаз по макро- и микрокомпонентам до и после кристаллизации, т.е. всю информацию можно получить из составов жидких фаз до и после кристаллизации. Его формулировка следующая: *логарифм отношения концентрации микрокомпонента в растворе до кристаллизации к его концентрации в растворе после кристаллизации, деленный на логарифм отношения концентрации макрокомпонента в растворе до кристаллизации к его концентрации в растворе после кристаллизации, есть величина постоянная, называемая постоянной кристаллизации:*

$$\ln \frac{a}{a-x} / \ln \frac{b}{b-y} = \lambda. \quad (4.20)$$

Интегральная форма описывает распределение микрокомпонента между всем кристаллом и раствором в целом и относится к случаю, когда истинное равновесие между твердой фазой и раствором не существует.

Взаимосвязь между D и λ в процессах гомо- и гетерогенного распределения видна из рис. 4.5.

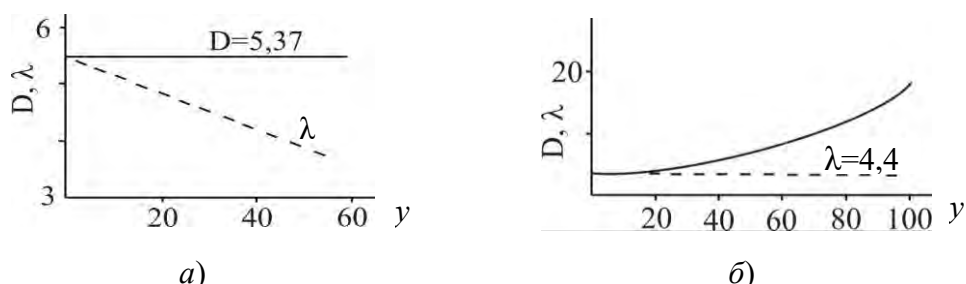


Рис. 4.5. Взаимосвязь между D и L в системе $BaCl_2-RaCl_2-H_2O$ (y – количество осажденного радия, % масс.): а) кристаллизация из пересыщенного раствора при сильном перемешивании (равновесная кристаллизация); б) кристаллизация при медленном испарении раствора (медленная кристаллизация)

При медленном испарении раствора (неравновесная сокристаллизация, рис. 4.5 б) $\lambda > 1$, т.е. раствор обедняется микрокомпонентом, поэтому постоянство λ достигается постоянным ростом D .

Следует отметить, что логарифмическое распределение микрокомпонента более выгодно для разделения компонентов; это видно из рис. 4.6 при сопоставлении значений D и λ при одинаковых значениях « y ». Однако в реальных условиях процесс кристаллизации ведут по закону Хлопина (II путь) вследствие меньших затрат времени.

Численное значение λ зависит от скорости кристаллизации твердой фазы. Если в процессе образования крис-

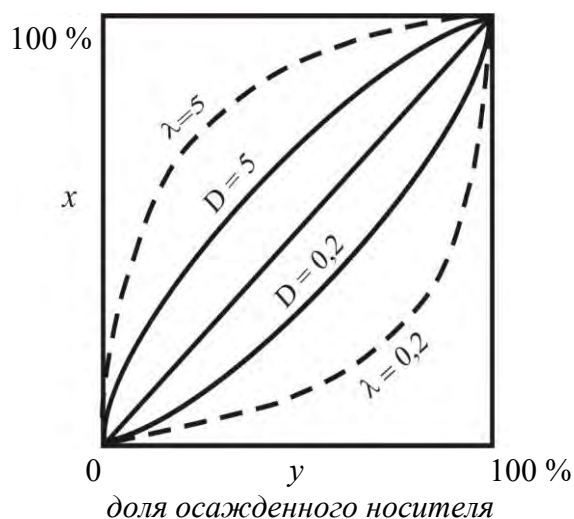


Рис. 4.6. Сопоставление значений коэффициентов « D » и « λ » при одинаковых значениях « y »

таллов в любой момент времени имеет место истинное равновесие между поверхностным слоем кристалла и раствором (рост кристаллов идет достаточно медленно), то λ примет свое предельное значение, численно равное D .

4.2.4. Распределение микрокомпонента между твердой фазой и расплавом

Этот тип распределения изучался Хлопиным с сотрудниками на примере систем с простыми эвтектиками типа $\text{Me(Ra)}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$, где Me – это макрокомпонент Ba, Sr и т.д.

Твердая фаза выделялась охлаждением расплава. К настоящему времени установлено, что в этих случаях распределение микрокомпонента между кристаллами и расплавом происходит по закону Хлопина; логарифмического закона распределения не наблюдается ни при каких условиях. Следовательно, в системах кристалл–расплав достигается истинное равновесие. В основном это обусловлено высокой скоростью диффузии (вследствие высоких температур), а также отсутствием у ионов расплава сольватных (гидратных) оболочек.

В результате исследований рассматриваемых систем были выяснены основные закономерности распределения микрокомпонента: при сокристаллизации как из расплавов, так и из растворов, зависимость коэффициента кристаллизации от величин активностей микро- и макрокомпонентов одинакова. Кроме того, механизмы установления равновесия носят одинаковый характер.

Вместе с тем установлено, что выделение микрокомпонента из расплава характеризуется некоторыми отличительными особенностями:

1) при выделении из расплава не наблюдается распределение по логарифмическому закону;

2) во всех изученных системах не имеет место обогащение твердой фазы микрокомпонентом, т.е. $D \leq 1$ (рис. 4.7).

Значение коэффициентов кристаллизации D для данных систем не зависит от количества выделенной твердой фазы, в то время как λ в уравнении Дернера–Госкинса непрерывно возрастает (рис. 4.7), при этом характер изменения λ одинаков для всех изученных систем: поскольку $D < 1$, то

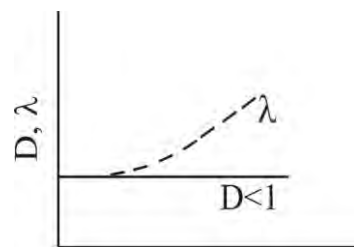


Рис. 4.7. Взаимосвязь D и λ при сокристаллизации из расплавов

по мере кристаллизации расплав обогащается микрокомпонентом, т.е. происходит увеличение λ для обеспечения постоянства D .

4.2.5. Применение процессов сокристаллизации со специфическими носителями

Процессы распределения микрокомпонента между раствором и твердой фазой имеют большое значение для ряда областей техники. Микроколичества примесей в твердом веществе, их количество и характер распределения оказывают большое влияние на важнейшие свойства твердых веществ, например: на электропроводность полупроводников, активность катализаторов, свойства люминофоров, сопротивление изоляторов, прочность и пластичность металлов, скорость полимеризации и т.д.

Рассмотрим основные области применения процессов сокристаллизации.

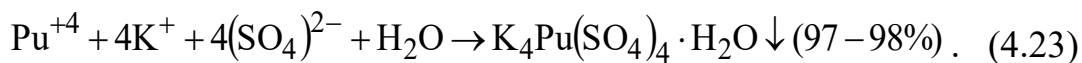
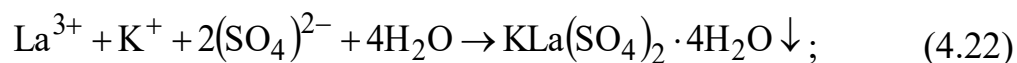
1. Сокристаллизация может быть использована не только для получения твердых веществ с заданным содержанием и распределением примесей, но и для получения особо чистых веществ.

2. Сокристаллизация имеет большое значение для отделения и концентрирования радиоактивных элементов, которые, как правило, присутствуют в качестве микрокомпонентов. Методом соосаждения были впервые выделены Ra и Po, продукты деления урана – Pu и «осколки».

Например, плутоний, являющийся искусственным ядерным топливом, присутствует в 1 тонне урана (после реактора) в количестве, равном 100–400 г, а радий – около 330 мг/т U («год работы – в грамм труды» – М. Кюри). После вскрытия (растворения) ТВЭЛов (тепловыделяющих элементов) концентрации U и Pu составляют 200 г/л и 0,2 г/л соответственно.

Для выделения Pu использовались лантан-сульфатный, лантан-фторидный, висмут-фосфатный и другие способы соосаждения.

Лантан-сульфатный способ соосаждения Pu протекает по схеме:



Таким образом, исторически это была первая технология,

позволившая впервые решить проблему количественного извлечения плутония и переработки облученного топлива.

3. Сокристаллизация микрокомпонентов со специфическими носителями может быть использована для идентификации радиоактивных изотопов. Таким образом были идентифицированы Ra, Po, Tc, Pa, Ac, Ku (Rf) и т.д. В данном случае критерием служит изоморфизм микрокомпонента с носителем, т.е., зная природу носителя, определяют тем самым место микрокомпонента в периодической системе. Для этих целей часто применяют соосаждение с изотопным носителем.

4. Следующая область использования специфических носителей связана с установлением химической формы существования радиоактивных изотопов в разбавленных растворах, т.е. для установления степени окисления, состава и структуры соединений радиоактивных изотопов.

Если в результате исследований выяснено, что распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами подчиняется закону Хлопина и при этом коэффициент кристаллизации остается неизменным при изменении в широких пределах концентраций распределяющегося вещества, то это может служить доказательством сходства химического состава и структуры соединений микро- и макрокомпонентов.

Этим методом, например, были обнаружены соединения 2-х и 6-тивалентного Po при изучении процессов его сокристаллизации с носителем Te (который является ближайшим аналогом Po).

5. Метод дробной кристаллизации. Сокристаллизация используется не только для выделения микрокомпонента на носителе, но и для их разделения. Последнее обстоятельство связано с тем, что из-за близости химических свойств радиоактивных изотопов (и других микрокомпонентов) и специфичного неизотопного носителя их разделение обычными химическими методами не дает удовлетворительных результатов.

Для разделения радиоактивных изотопов и носителей был разработан специальный метод, называемый *дробной кристаллизацией*. Суть дробной кристаллизации заключается в проведении большого числа стадий кристаллизации с разделением на каждой стадии жидкой и твердой фаз. Если $D > 1$, то осадки будут обогащаться, а растворы обедняться радиоактивным изотопом (микрокомпонентом).

Процесс дробной кристаллизации характеризуется обычно не коэффициентом кристаллизации D , а коэффициентом обогащения твердой фазы микрокомпонентом δ и коэффициентом обеднения

раствора δ' микрокомпонентом:

$$\delta = \frac{x}{y} : \frac{a}{b}; \quad \delta' = \frac{a-x}{b-y} : \frac{a}{b}. \quad (4.24)$$

Коэффициент обогащения зависит от коэффициента кристаллизации и возрастает с увеличением D или λ и по мере увеличения осажденной доли носителя.

На практике это осуществляется следующим образом. Смешанные кристаллы после соосаждения отделяют от маточника и растворяют. Раствор, содержащий макро- и микрокомпоненты, упаривают так, что из него кристаллизуется лишь заданная часть макрокомпонента (например, 1/3, 1/2). Осаждение ведется из пересыщенного раствора при энергичном перемешивании (т.е. по «второму» пути), при этом достигается распределение, близкое к термодинамически равновесному.

В соответствии с законом Хлопина (т.е. с величиной коэффициента кристаллизации D), при этом происходит соосаждение определенной доли микрокомпонента. Осадок (*головную фракцию*) отделяют от раствора, растворяют и вновь проводят операцию частичного осаждения, выделяя такую же долю макрокомпонента в осадок, что и на предыдущей стадии. Раствор (*хвостовую фракцию*) также снова упаривают и из него высаживают новую порцию кристаллов (кристаллизацию ведут, как правило, по второму пути).

Если проведено « n » одинаковых операций кристаллизации и отделения кристаллов, то концентрация микрокомпонента x_n в головной и хвостовой фракциях на любой стадии кристаллизации может быть найдена по уравнениям:

$$\text{в головной фракции } x_n^{\text{гол}} = x_a \cdot \delta^n, \quad (4.25)$$

$$\text{в хвостовой фракции } x_n^{\text{хв.}} = x_a \cdot (\delta')^n, \quad (4.26)$$

где x_a – первоначальная концентрация микрокомпонента.

Основное правило проведения дробной кристаллизации: для того, чтобы исключить промежуточные по концентрации фракции, дробную кристаллизацию ведут так, чтобы концентрация микрокомпонента в растворе следующей ступени кристаллизации головной фракции была равна его концентрации в кристаллах следующей ступени кристаллизации хвостовой фракции.

Это достигается при соблюдении на каждой ступени

кристаллизации следующего условия:

$$\delta = \frac{1}{\delta'}; \quad \text{т.е.} \quad \frac{x}{y} : \frac{a}{b} = \frac{1}{\frac{a-x}{b-y} : \frac{a}{b}}; \quad (4.27)$$

по закону Хлопина
$$\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y}, \quad (4.28)$$

тогда
$$\delta = D \frac{a-x}{b-y} : \frac{a}{b}, \quad (4.29)$$

т.е.
$$\delta = \frac{D(a-x)/(b-y)}{a/b}. \quad (4.30)$$

Умножив обе части этого уравнения на левую и правую части уравнения

$$\delta = \frac{1}{\frac{a-x}{b-y} : \frac{a}{b}} = \frac{a/b}{(a-x)/(b-y)}, \quad (4.31)$$

получаем:

$$(\delta)^2 = \frac{D(a-x)/(b-y)}{a/b} \cdot \frac{a/b}{(a-x)/(b-y)} = D,$$

т.е.
$$\delta = \sqrt{D}. \quad (4.32)$$

Это условие ($\delta = 1/\delta'$) является необходимым и достаточным для обеспечения оптимальности проведения процесса сокристаллизации, т.е. с минимально возможным числом промежуточных фракций неопределенного состава. На рис. 4.8 приведена схема дробной кристаллизации хлоридов бария и радия.

Для этой системы $D = 4$, а $\delta = 2$, т.е. это означает, что при выделении в осадок $1/3$ части находящегося в растворе бария (макрокомпонент) с ним выделяется $2/3$ находящегося радия,

т.к.
$$\delta = \frac{x}{y} : \frac{a}{b} = \frac{x}{a} : \frac{y}{b},$$

т.е.
$$2 = \frac{x}{a} : \frac{1}{3}; \quad \Rightarrow \quad \frac{x}{a} = 2 \cdot \frac{1}{3} = \frac{2}{3}.$$

Тогда в головной фракции отношение бария к радию равно $Ba : Ra = \frac{1}{3} : \frac{2}{3} = 1:2$, а в хвостовой фракции соотношение $Ba : Ra = \frac{2}{3} : \frac{1}{3} = 1:0,5$. Промежуточные фракции имеют отношение $Ba : Ra = 1:1$, т.е. как в исходном растворе, к которому их и присоединяют.

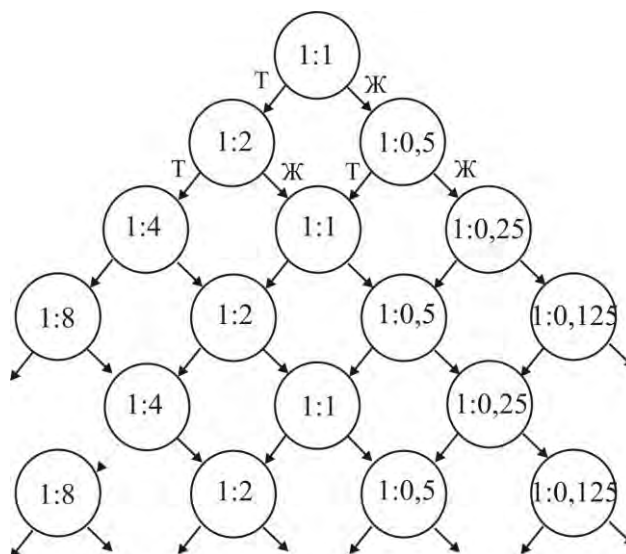


Рис. 4.8. Схема дробной кристаллизации хлоридов бария и радия. Первоначальное соотношение компонентов условно принято равным 1:1 ($D = 4$; цифры слева относятся к барию, справа – к радию)

Эта схема кристаллизации является оптимальной, поскольку обеспечивает отсутствие большого числа промежуточных фракций.

4.2.6. Адсорбционное соосаждение

Процессы адсорбционного соосаждения в соответствии с ранее приведенной классификацией процессов соосаждения относятся к случаю соосаждения с неспецифическим неизотопным носителем (другой вариант соосаждения – сокристаллизация – рассмотрен выше).

Если при сокристаллизации микрокомпонент распределяется между раствором и объемом осадка-носителя, участвуя в построении кристаллической решетки, то при адсорбционном соосаждении имеет место поверхностно-объемное распределение за счет первичной, вторичной и внутренней адсорбции (признаки адсорбционного

соосаждения даны в таблице сокристаллизации ранее – табл. 4.1).

Адсорбционное соосаждение заключается в переносе вещества (ионов, молекул, коллоидных частиц) из раствора на поверхность твердой фазы, называемой *адсорбентом* или *неспецифическим неизотопным носителем*, в то время как при сокристаллизации микро- и макрокомпоненты должны находиться только в ионной форме.

В первые годы развития радиохимии адсорбционное соосаждение зачастую отождествляли с сокристаллизацией, хотя адсорбционное соосаждение отличается по следующим признакам:

- носитель может образовываться в процессе соосаждения или приготавливаться заранее;
- удаление микрокомпонента с носителя не требует обязательного растворения последнего (зачастую это выгодно для последующего разделения микро- и макрокомпонентов).

Адсорбция играет в радиохимии исключительно важную роль, вызывая значительное перераспределение радиоактивных изотопов (находящихся часто при предельных разбавлениях $\leq 10^{-10}$ М) между раствором и твердой фазой или конструкционными материалами (стекло, металлы и т.д.).

В то же время адсорбционные методы очень широко используются для выделения радиоактивных изотопов и других микрокомпонентов из растворов.

Основную роль в радиохимии играет адсорбция ионов радиоактивных изотопов на следующих типах неспецифических неизотопных носителей:

- 1) мелкокристаллические осадки;
- 2) осадки с сильно развитой поверхностью типа гидроксидов, силикагелей, алюмокремниевых гелей и т. д.;
- 3) природные и синтетические ионообменные вещества;
- 4) бумажные фильтры;
- 5) стекло и т.д.

В настоящее время наиболее полно изучена адсорбция на ионных (полярных) кристаллах.

4.2.6.1. Адсорбция на ионных (полярных) кристаллах

В основе этих процессов лежат представления о двойном электрическом слое (ДЭС) на границе кристалл–раствор (электролит).

Двойной электрический слой на ионных кристаллах образуется следующим образом. Поверхность ионного кристалла состоит из положительных и отрицательных ионов, находящихся в динамическом равновесии с соответствующими ионами раствора (т.е. ионы поверх-

ностного слоя кристалла переходят в раствор, при этом такое же их количество поступает в решетку из раствора). Таким образом, система находится в состоянии динамического равновесия. Процесс обмена собственными ионами между поверхностью кристаллов и раствором вследствие неодинакового сродства собственных катионов или анионов к поверхности кристаллов приводит к отклонению состава поверхностного слоя кристаллов от стехиометрического, что в свою очередь обуславливает возникновение свободного заряда на поверхности кристалла. В целом же гетерогенная система «кристаллы–раствор» является электронейтральной. С другой стороны, молекулы и ионы растворителя по-разному взаимодействуют с ионами поверхностного слоя кристалла, а также с ионами, находящимися в растворе (сольватация, гидратация, гидролиз).

Таким образом, причинами возникновения заряда на поверхности кристалла, т.е. скачка потенциала на границе кристалл–раствор, в общем случае (без избытка в растворе одного из видов собственных ионов – катионов или анионов – в растворе) является:

- различие сил, удерживающих катионы или анионы на поверхности кристалла;
- неодинаковое взаимодействие их с растворителем (например, различная степень сольватации (гидратации) катионов и анионов в растворе).

Можно сделать и обратный вывод: возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз означает, что на поверхности имеется некоторый избыток одного из видов ионов кристалла. Было показано, что потенциал-образующими (т.е. избыточными) ионами на поверхности кристалла могут быть либо собственные, либо изоморфные ионы.

Первым экспериментальным доказательством роли заряда поверхности кристалла, т.е. того, что адсорбция обусловлена образованием ДЭС, была работа по изучению адсорбции $Pb^{212}(ThB)$ на осадках AgI в присутствии избытка $AgNO_3$, либо KI в растворе (рис. 4.9).

В первом случае (рис. 4.9 а) – при избытке в растворе KI – внутренняя обкладка ДЭС состоит из ионов I^- , т.к. она всегда образуется из ионов, входящих в состав осадка. Поверхность кристалла AgI имеет, следовательно, отрицательный заряд. Во внешней обкладке ДЭС находятся ионы K^+ , называемые компенсирующими.

Картина изменится на противоположную, если в растворе имеется избыток $Ag^+(NO_3)$ (рис. 4.9 б). В этом случае поверхность кристалла AgI заряжается положительно за счет первичной адсорбции избыточных ионов Ag^+ , являющихся собственными, а компенсирующими ионами

являются ионы NO_3^- .

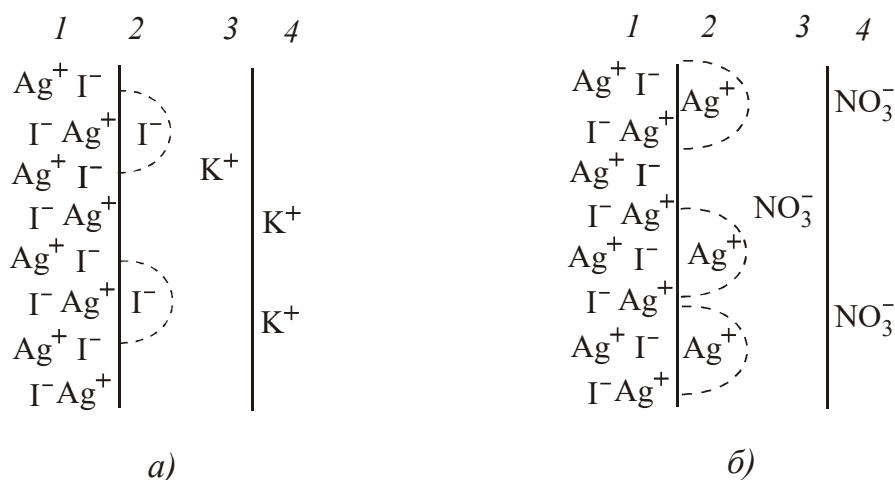


Рис.4.9. Двойной электрический слой в системе осадок AgI – раствор:

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

Исследования показали, что $\text{Pb}^{2+}(\text{ThB})$ плохо адсорбируется осадком AgI при избытке в растворе ионов Ag^+ и хорошо – в присутствии I^- . Этим самым экспериментально была установлена роль заряда поверхности, которая не учитывалась правилом соосаждения Панета–Фаянса (согласно которому радиоактивный катион адсорбируется тем сильнее, чем менее растворимо соединение, которое образуется с анионом осадка).

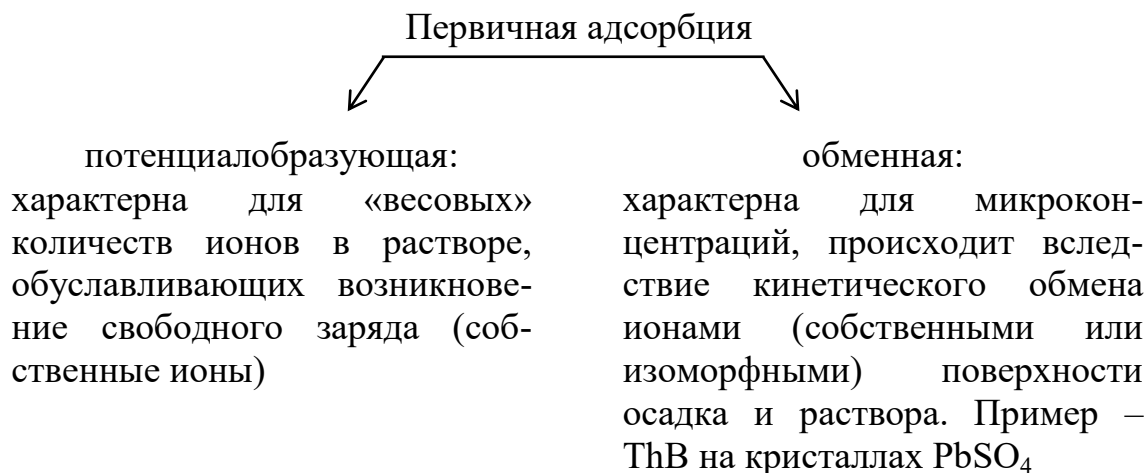
Роль заряда поверхности учитывается законом Гана: радиоактивный элемент адсорбируется на полярном кристалле в том случае, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный заряду иона радиоактивного элемента. При этом адсорбция тем сильнее, чем менее растворимо или диссоциировано соединение радиоактивного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

Поэтому, например, свинец (ThB) адсорбируется на иодистой и хлористой ртути при ее неполном осаждении в присутствии ThB .

Исходя из представлений о ДЭС, адсорбцию можно разделить на два вида: первичную и вторичную.

Первичная адсорбция заключается в образовании внутренней обкладки ДЭС, вторичная – в образовании внешней обкладки. В обоих случаях адсорбированные ионы находятся в поверхностном слое

кристаллической решетки. Для первичной адсорбции характерно то, что адсорбирующиеся ионы теряют гидратные оболочки.



Вторичная адсорбция также делится на два вида:

1) вторичная обменная адсорбция – это перенос ионов из раствора во внешнюю обкладку ДЭС. Это компенсирующие ионы, которые прочно удерживаются электростатическими силами. Поскольку эти ионы не входят в решетку кристалла, они в значительной степени сохраняют свою гидратную оболочку. Этот вид адсорбции менее селективен, т.к. удерживаемые ионы могут быть не обязательно собственными или изоморфными;

2) Ван-дер-Ваальсовская вторичная адсорбция связана с обменом и удержанием у поверхности адсорбента как ионов, так и молекул, причем на всей поверхности, а не только на заряженных участках. Поскольку эти силы носят сложный характер (дисперсионные (Лондоновские) силы, диполь-дипольное взаимодействие и т.д.), то на поверхности формируется слой ориентированных дипольных молекул растворителя или растворенных слабых электролитов, который может быть дополнительной причиной образования скачка потенциала на поверхности раздела адсорбент–раствор.

Наибольшее значение для радиохимии имеют лишь два вида адсорбции на гетерополярных адсорбентах: первичная обменная и вторичная обменная, при этом в присутствии значительного избытка в растворе собственных ионов осадка главную роль обычно играет вторичная обменная адсорбция.

Первичная потенциалобразующая адсорбция при работе с радиоактивными изотопами практически не имеет значения, поскольку радиоактивные изотопы находятся в микроколичествах и не могут вследствие этого создать заметный слой. Вторичная Ван-дер-Ваальсовская адсорбция играет незначительную роль.

В отличие от адсорбции сокристаллизация характеризуется следующими признаками:

- время достижения мало (минуты);
- при повторном переосаждении степень адсорбции обычно уменьшается;
- при добавлении посторонних адсорбирующихся ионов распределение микрокомпонента изменяется;
- изменение заряда поверхности осадка приводит к изменению распределения микрокомпонента.

4.2.6.2. Применение адсорбции в радиохимии

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.

Процесс неравновесного распределения компонента между

твёрдой и жидкой фазами, основанный на явлении адсорбции, называется *хроматографией*.

4.2.7. Внутренняя адсорбция

Помимо первичной и вторичной адсорбций известна малоизученная форма адсорбции по всему объёму кристалла, называемая внутренней адсорбцией. Она может происходить в тех случаях, когда соосаждаемые микро- и макрокомпоненты не изоморфны, но обладают сходной кристаллической структурой. Такая адсорбция количественно характеризуется константой фракционирования, являющейся постоянной величиной при постоянной концентрации РАИ и уменьшающейся с ростом последней.

Первое обстоятельство сближает внутреннюю адсорбцию с сокристаллизацией, а второе – различает их. Константа фракционирования в сильной степени зависит от присутствия многовалентных катионов. При внутреннеадсорбционных процессах термодинамическое равновесие устанавливается достаточно быстро (подобно адсорбционному соосаждению и в отличие от сокристаллизации). Впервые явление внутренней адсорбции было обнаружено Ганом при соосаждении микроколичества свинца (ThV), радия (ThX) и полония с хроматами и сульфатами щелочных металлов.

Этот вид соосаждения может сопровождать сокристаллизацию и адсорбционное соосаждение, но самостоятельного значения не имеет.

Контрольные вопросы к разделу 4.2

1. При каком условии труднорастворимое соединение не образует собственную твёрдую фазу?
2. Что такое соосаждение?
3. Дайте классификацию типов носителей.
4. Проведите классификацию всех типов носителей.
5. В каком состоянии и почему должен находиться микрокомпонент при сокристаллизации?
6. Дайте определение процесса сокристаллизации.
7. Сформулируйте законы сокристаллизации Хлопина и Гана.
8. Дайте определение изоморфизма по Митчерлиху, Гольдшмидту и Гримму.
9. Назовите типы смешанных кристаллов.
10. Что такое изодиморфизм?
11. Назовите основные признаки процессов сокристаллизации.
12. Напишите закон Хлопина и объясните все обозначения.

13. Что показывает коэффициент кристаллизации?
14. Изобразите графически изотерму сокристаллизации.
15. Каково влияние температуры на процесс сокристаллизации?
16. Проанализируйте уравнение Ратнера.
17. Как влияет изменение состава жидкой фазы на коэффициент сокристаллизации?
18. Как достигается гетерогенное распределение при сокристаллизации?
19. Напишите уравнение Дернера–Госкинса и проанализируйте его.
20. Что показывает постоянная кристаллизации?
21. Каковы особенности сокристаллизации между твердой фазой и расплавом и их причины?
22. Назовите области применения процессов сокристаллизации?
23. В чем заключается сущность метода дробной кристаллизации и каковы условия ее оптимальной реализации?
24. В чем заключается принципиальное отличие адсорбционного соосаждения от сокристаллизации?
25. Объясните причины возникновения двойного электрического слоя на границе твердая фаза–раствор.
26. Сформулируйте закон Гана для адсорбционного соосаждения?
27. Объясните сущность первичной адсорбции, ее виды.
28. Объясните сущность вторичной адсорбции, ее виды.
29. Назовите отличительные признаки адсорбционного соосаждения.

4.3. Хроматография

Прежде всего следует отметить, что эти методы используются как для аналитических целей (колонки диаметром в доли миллиметра), так и промышленных (аппараты диаметром несколько метров и высотой в несколько десятков метров), например, в технологии золота, урана и многих других редких элементов. Хроматография чаще применяется для разделения смеси компонентов наряду с выделением их из бесконечно разбавленных растворов.

В современном представлении хроматографические методы основаны не только на адсорбционных явлениях. Классификация хроматографических методов может быть представлена схемой (рис. 4.10).

В зависимости от механизма взаимодействия в настоящее время различают 4 типа хроматографического разделения.

1. *Адсорбционная хроматография* – использует адсорбцию молекул и ионов. В основе этого метода лежит неодинаковая адсорб-

ционная способность веществ по отношению к твердому адсорбенту. Этот метод был открыт в 1903 г. русским ботаником Цветом (изумительное созвучие фамилии ученого в сочетании с открытым явлением распределения разделяемых компонентов по окраске по высоте колонки).

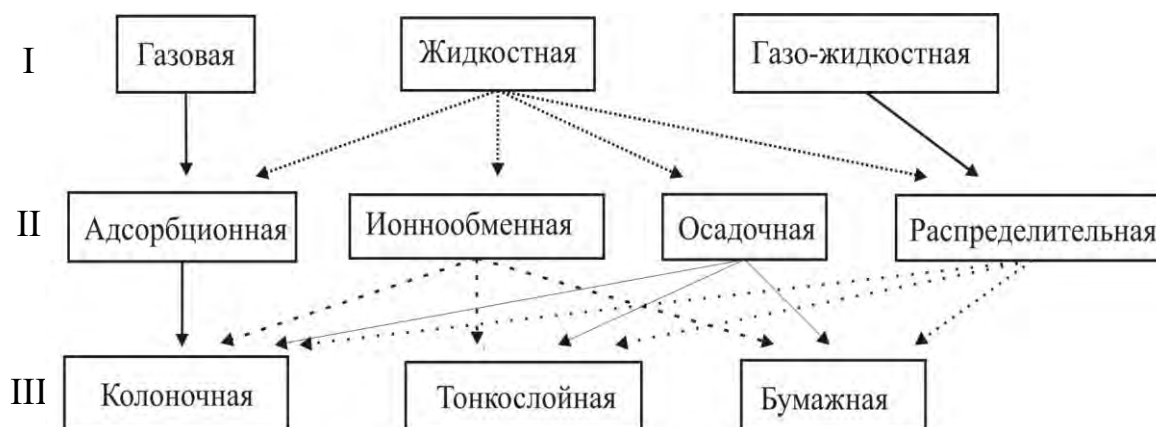


Рис.4.10. Классификация хроматографических методов: I – по агрегатному состоянию распределяющегося вещества; II – по механизму элементарного акта взаимодействия; III – по характеру осуществления процесса

2. *Ионообменная хроматография* – основана на разделении ионов с помощью природных и синтетических ионообменников (ионитов). Эти иониты могут рассматриваться не только как физические адсорбенты, но и как химические реагенты.

3. *Осадительная (иногда называют осадочная) хроматография* – здесь используются вещества, осаждающие распределяющийся компонент в виде малорастворимого соединения. Осадитель либо сам заполняет колонку, либо им пропитывают инертный носитель. В качестве адсорбентов могут быть использованы иониты, насыщенные противоионами, которые образуют с разделяемыми ионами трудно-растворимые соединения. Осадки располагаются в колонке в соответствии с величинами произведений растворимости, начиная с наименьших значений. Эффективность разделения зависит от различия в значениях *ПР* компонентов разделяемой смеси ионов.

4. *Распределительная хроматография* – здесь в отличие от первых трех случаев (где твердая фаза принимает непосредственное участие в распределительных взаимодействиях) твердая фаза является инертным носителем жидкой фазы, не смешивающейся с раствором. Разделение в данном случае осуществляется за счет распределения

радиоактивного изотопа между двумя жидкими фазами (раствором и жидкостью, содержащейся в твердой фазе).

Разделяемая смесь берется в виде раствора, растворитель которого не смешивается с неподвижной жидкой фазой. Вследствие этого разделение веществ в этом случае подчиняется закономерностям экстракционных процессов.

В зависимости от способа реализации хроматография может осуществляться на колонках, на бумаге, в тонком слое адсорбента.

1. Колоночная хроматография.

Колоночная хроматография может проводиться следующими методами:

- 1) фронтальным;
- 2) проявительным (элюентным);
- 3) вытеснительным.

В колонке протекают обычно следующие процессы. Компоненты раствора сорбируются на носителе в верхней части колонки. Далее другим (десорбирующим) раствором проводится избирательное вымывание из сорбента отдельных компонентов смеси. При этом по мере продвижения раствора по колонке происходит множество процессов сорбции–десорбции, поэтому даже незначительные различия в адсорбционной способности обуславливают разные скорости движения отдельных компонентов вместе с проливаемым потоком растворителя, что приводит к разделению исходной смеси.

Контроль за разделением компонентов смеси может осуществляться по окраске зон разделения или по концентрации вытекающего раствора любым доступным методом (спектрофотометрически, по электропроводности, радиометрическим и др. методами).

Фронтальный метод

Анализируемый раствор непрерывной струей пропускают через колонку. Сначала из колонки вытекает чистый растворитель, затем наименее адсорбируемый компонент. Далее начинает вытекать смесь первого и второго компонентов и т.д.

В зависимости от объема подаваемой жидкости на выходе из колонки имеет место следующая картина распределения компонента (рис. 4.11). Этот метод обладает низкой селективностью. С его помощью в чистом состоянии может быть выделено лишь небольшое количество первого компонента. Разделение сложных смесей на отдельные составляющие практически невозможно.

Метод фронтальной хроматографии применяется, как правило,

для концентрирования (выделения) смеси микрокомпонентов на адсорбенте из разбавленных растворов.

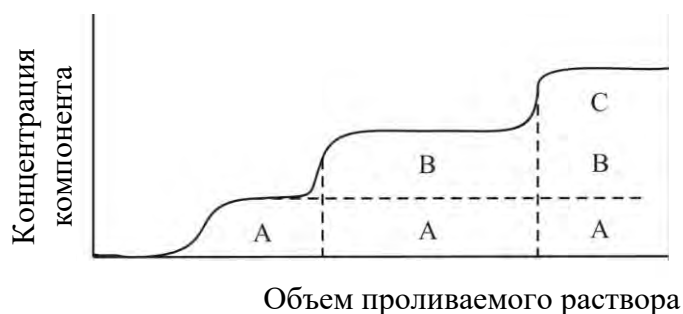


Рис. 4.11. Зависимость состава раствора на выходе из колонки от объема проливаемого раствора при фронтальном методе

Проявительный (элюентный) метод

Небольшое количество исходного раствора вносят в верхнюю часть колонки, а затем колонку промывают чистым растворителем, либо раствором, содержащим ион, менее адсорбируемый, чем ионы, адсорбированные на колонке.

По мере промывания колонки происходит перемещение адсорбированных ионов с потоком раствора. Скорость перемещения будет наибольшей для наименее адсорбируемого компонента. Вследствие этого по мере продвижения раствора вниз происходит разделение компонентов смеси на отдельные фракции. На рис. 4.12 показана зависимость концентраций компонентов в вытекающей жидкости от объема вымывающего (элюирующего) раствора.

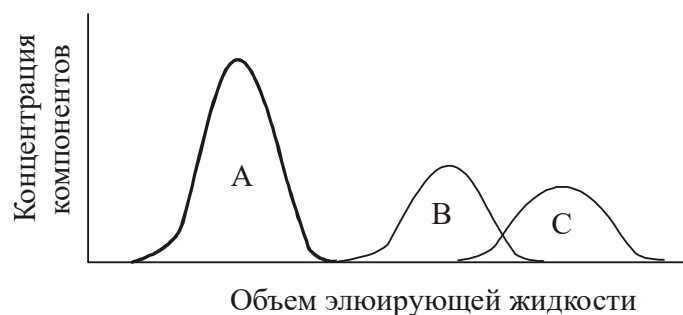


Рис. 4.12. Зависимость концентрации вытекающего раствора от объема элюирующей жидкости в элюентной хроматографии

Сначала из колонки вытекает чистый растворитель, затем — раствор компонента A; вначале его концентрация возрастает, затем понижается. При достаточной длине колонки и малой скорости потока растворителя концентрация его понижается до нуля, прежде чем начнет

вытекать второй (В), затем третий (С) и следующие компоненты.

Промывание может проводиться не одним, а различными растворителями, избирательно вымывающими отдельные компоненты смеси. Одним из вариантов элюентного метода является промывание комплексообразователем. Комплексообразовательный способ заключается в том, что один из разделяемых катионов с помощью соответствующих реагентов переводят, например, в анионную форму, а другие оставляют в виде катионов (или наоборот). Этим способом разделяют большинство металлов вследствие высокой селективности.

Комплексообразование можно проводить как в исходном растворе, так и непосредственно в колонне с предварительно адсорбированными ионами.

Вытеснительный метод

После внесения смеси в верхнюю часть колонки проводится промывание раствором, содержащим вещество, которое адсорбируется лучше, чем компоненты, уже адсорбированные в колонке. Вытесняющий компонент занимает место ранее адсорбированных веществ и по мере продвижения в колонке происходит дифференциация, при которой компоненты занимают зоны сверху вниз в порядке убывания адсорбируемости.

Сначала вытекает чистый растворитель, затем наименее

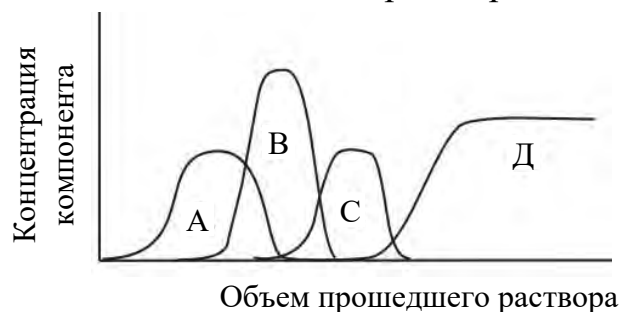


Рис. 4.13. Зависимость концентрации вытекающего раствора от объема прошедшего раствора в вытеснительной хроматографии

адсорбируемый компонент А, далее — В и т.д. (рис. 4.13). Здесь имеет место (возможно) перекрывание зон компонентов в вытекающем растворе, что не дает возможности провести полное разделение смеси. Для устранения перекрывания увеличивают длину колонки, либо уменьшают скорость проливания растворителя.

2. Бумажная хроматография

Бумажная хроматография осуществляется нанесением разделяемой смеси на край бумажной полосы или угол листа специальной

фильтровальной бумаги. Бумажную полосу нижним краем помещают в раствор (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Установка для хроматографии на бумаге

Разделение компонентов происходит в результате различия в скоростях передвижения компонентов разделяемой смеси в растворе по бумажной ленте. Движение жидкости происходит под действием капиллярных сил. После элюирования бумагу высушивают, определяют на ней зоны отдельных компонентов смеси и разрезают на полосы для количественных измерений.

3. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография осуществляется на инертных пластинах-носителях, покрытых тонким слоем (0,1–0,5 мм) адсорбента (оксида алюминия, силикагеля, ионита, активированного угля и т.д.). Как и в колоночной хроматографии, здесь может иметь место адсорбционная, ионообменная или распределительная хроматография.

Тонкослойная и бумажная хроматографии применяются главным образом в аналитических целях, в то время как ионообменная хроматография применяется как в промышленности, так и в аналитической химии.

Контрольные вопросы к разделу 4.3

1. Дайте определение хроматографии.
2. Перечислите типы процессов хроматографического разделения веществ.
3. Как осуществить фронтальную хроматографию?
4. В чем заключается проявительная (элюентная) хроматография?
5. В чем заключается вытеснительная хроматография?
6. В чем суть бумажной и тонкослойной хроматографии?
7. Что такое ионный обмен?
8. Дайте определение внутренней адсорбции.

4.4. Ионный обмен

Ионообменные процессы занимают важное место в технологиях практически всех редких, рассеянных и радиоактивных элементов, а особенно – в атомной промышленности. Наряду с применением для извлечения урана из растворов (пульп), получаемых при выщелачивании урановых концентратов и подземного выщелачивания руд, эти процессы используются для полного обессоливания воды на АЭС, для улавливания радиоактивных изотопов из сточных вод атомных предприятий, при переработке облученного ядерного топлива.

4.4.1. Общие положения

Ионный обмен – это процесс стехиометрического обмена ионов одного знака между ионитом и раствором.

Поскольку ионообменные смолы являются твердыми веществами, то процессы разделения с их помощью относятся к группе методов, основанных на явлении распределения вещества между твердой и жидкой фазами.

Ионитами (ионообменными смолами) называют органические или неорганические вещества, практически нерастворимые в воде и других растворителях, содержащие активные (ионогенные) группы с подвижными ионами и способными обменивать эти ионы в эквивалентном количестве на ионы других электролитов (поглощаемые ионы).

Ионообменные смолы представляют собой твердые нерастворимые полиэлектролиты (кислоты, основания, соли) и являются высокомолекулярными соединениями, имеющими трехмерную пространственную структуру макромолекул. Этим и объясняется их низкая растворимость. Каждый ионит состоит из каркаса (матрицы), связанного валентными силами или силами кристаллической решетки. В матрице закреплены фиксированные ионы, которые создают на ней положительный или отрицательный заряд, компенсирующийся зарядом подвижных ионов противоположного знака (противоионов). Противоионы свободно перемещаются в порах ионита и могут быть заменены другими противоионами. Катионит представляет собой полианион с подвижными катионами, а анионит – поликатион с подвижными анионами. Биполярные иониты (амфолиты) имеют катионо- и анионообменные группы.

Известны следующие типы ионитов.

1. *Минеральные иониты.* Природные минеральные иониты – это, как правило, кристаллические алюмо- или ферросиликаты, жесткая

решетка которых несет избыточный заряд. Характерными представителями являются цеолиты (молекулярные сита), пески, глины, апатиты.

2. *Синтетические неорганические иониты* – это искусственные алюмосиликаты щелочных металлов (пермутиты), а также гидроксиды ванадия, титана, циркония.

3. *Иониты на основе углей* и другие вещества с ионообменными свойствами. Некоторые сорта каменных углей, бурые угли, торфы, лигнин, сланцы обладают свойствами слабокислотных катионитов вследствие наличия в них карбоксильных и фенольных групп

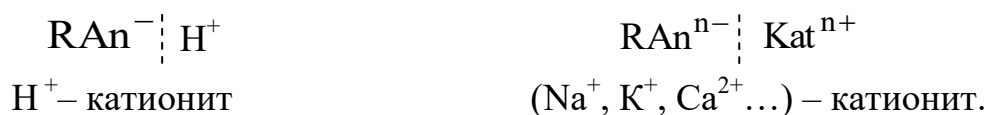
4. *Синтетические ионообменные смолы*. Из всех типов ионитов они имеют наибольшее практическое значение. Их преимущества: большая химическая и механическая стойкость, высокая обменная емкость, высокая рабочая скорость процесса, возможность варьирования свойств смол. За исключением сильных окислителей и восстановителей они устойчивы практически ко всем растворителям.

В зависимости от характера введенных ионообменных (ионогенных) групп все иониты делятся на 3 группы.

1. Катиониты – сорбенты, содержащие в своей структуре кислотные группы, т.е. сорбенты, обладающие свойствами кислот и способные к обмену катионов. В качестве ионогенных служат группы (или солевые формы этих групп):

- SO₃H – сульфогруппа,
- COOH – карбоксильная,
- OH – фенолгидроксильная.

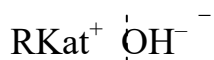
Диссоциируют катиониты на подвижные ионы (H⁺) или катионы (Katⁿ⁺):



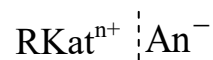
2. Аниониты – сорбенты, содержащие в своей структуре основные группы, т.е. сорбенты, обладающие свойствами оснований и способные к обмену анионов. В качестве ионогенных групп в анионитах служат:

- NH₂ – первичные аминогруппы,
- = NH – вторичные аминогруппы,
- ≡ N – третичные аминогруппы,
- ≡ N⁺ – четвертичные аммониевые основания.

Диссоциируют аниониты (основания или их соли) на подвижные ионы OH⁻ или анионы Anⁿ⁻:



OH⁻ – анионит



анионит в солевой форме, напр., Cl⁻

3. Амфотерные иониты (амфолиты) – в зависимости от pH раствора диссоциируют как кислотные или основные иониты в соответствии с принципом Ле-Шателье (на практике не нашли широкого применения).

Перед сорбцией иониты подвергают набуханию, которое происходит за счет сольватации гидрофильных групп ионитов в полярных жидкостях, что приводит к диссоциации ионогенных групп вследствие ослабления ионной связи. Поэтому набухшая смола способна вступать в реакции обмена ионами с растворами электролитов.

Обменные реакции ионов раствора и ионита можно записать следующими схемами:

– для катионита:

в H⁺-форме

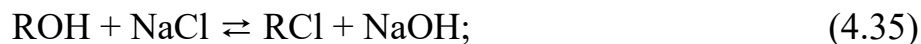


в солевой – (Na⁺)-форме



– для анионита:

в OH⁻-форме:



– в солевой форме:



4.4.2. Равновесие (статика) ионного обмена

Процесс ионного обмена является обратимым, равновесие достигается с обеих сторон. При равновесии количественные соотношения противоионов в ионите обычно другие, чем в растворе. Как правило, ионит предпочтительнее поглощает один из противоионов и обогащается им. Положение ионообменного равновесия зависит от свойств ионита, от вида противоионов, их концентраций, общей концентрации раствора, его pH, температуры.

Любую систему при обработке ионитов растворами необходимо рассматривать как гетерогенную. При достижении равновесия в ионообменной системе составы фаз не зависят от путей ее образования и при

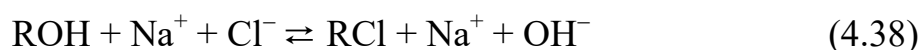
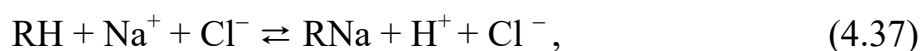
постоянных условиях (Р, Т) подчиняются тем же законам, что и все гомогенные и гетерогенные системы, содержащие растворы электролитов.

Например, если в реакциях ионного обмена системы не достигли равновесия, то между фазами в этих реакциях протекают ионообменные реакции в соответствии с законом действующих масс, т.е. влево или вправо.

Если в какой-либо из этих систем равновесие сильно сдвинуто вправо или влево, то можно говорить о селективности ионита, т.е. о предпочтительном поглощении ионитом соответствующего иона.

В целом обмен ионов в ионообменных системах происходит не количественно, т.е. не до полного замещения в ионите обмениваемых ионов, но, в общем случае, строго эквивалентно, поскольку ионит до и после обмена остается обязательно электронейтральным.

В соответствии с законом действующих масс, который используется для аналитического описания ионообменных равновесий, термодинамические константы равновесий для реакций:



равны соответственно:

$$K = \frac{a_{RNa} \cdot a_{H^+}}{a_{RH} \cdot a_{Na^+}} \quad \text{и} \quad K = \frac{a_{RCl} \cdot a_{OH^-}}{a_{ROH} \cdot a_{Cl^-}}, \quad (4.39)$$

где a – термодинамические активности ионов в равновесных фазах (a_{RNa} , a_{RH} , a_{RCl} , a_{ROH} – в фазе ионита).

Для разбавленных растворов вместо активностей можно использовать концентрации обменивающихся ионов, поскольку коэффициенты активностей ионов в бесконечно разбавленных растворах близки к 1.

Вместо активностей ионов в ионите (которые в настоящее время не могут быть определены) также можно взять концентрации, если принять отношение коэффициентов активностей ионов в фазе ионита за постоянную величину.

В общем случае для двух обменивающихся ионов академиком Б.П. Никольским выведено уравнение изотермы ионообмена:

$$\frac{(a_{1R})^{1/Z_1}}{(a_{2R})^{1/Z_2}} = K \frac{(a_1)^{1/Z_1}}{(a_2)^{1/Z_2}}, \quad (4.40)$$

здесь Z_1, Z_2 – степени окисления ионов 1 и 2.

С учетом допущений, изложенных выше, уравнение Никольского можно записать в следующей форме:

$$\frac{(C_{1R})^{1/Z_1}}{(C_{2R})^{1/Z_2}} = K_C \frac{(C_1)^{1/Z_1}}{(C_2)^{1/Z_2}}; \quad (4.41)$$

(подобно закону Хлопина $\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y}$), т.е.

$$K_C = \frac{(C_{1R})^{1/Z_1}}{(C_{2R})^{1/Z_2}} \cdot \frac{(C_1)^{1/Z_1}}{(C_2)^{1/Z_2}}, \quad (4.42)$$

где K_C – концентрационная константа обмена.

K_C можно представить и в другой форме:

$$K_C = \frac{(C_{1R})^{1/Z_1}}{(C_1)^{1/Z_1}} \cdot \frac{(C_{2R})^{1/Z_2}}{(C_2)^{1/Z_2}}. \quad (4.43)$$

Константа обмена зависит от температуры и химической природы обменивающихся ионов и ионита, от заряда и размера ионов, их гидратации. Величина ее характеризует прочность закрепления данного иона в решетке ионита, например, при $K_C > 1$ твердая фаза обогащается ионами с индексом «1», при $K_C < 1$ – ионами «2». Состояние равновесия характеризуется изотермой ионного обмена, которая приведена на рис. 4.15.

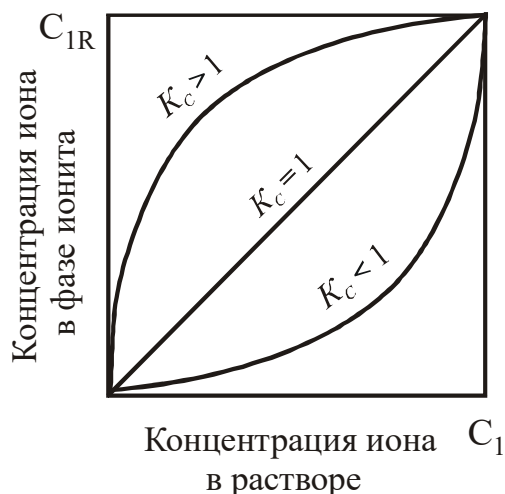


Рис. 4.15. Изотерма ионного обмена

Константы обмена различны для разных ионов, поэтому при пропускании раствора смеси ионов через колонку происходит распределение их в соответствии с величиной K_C , т.е. ионы располагаются в колонке сверху вниз в порядке уменьшения константы ионного обмена.

Наиболее полную информацию о равновесии в ионообменной системе дает *коэффициент распределения* α , который в соответствии с уравнением Бертло–Нернста можно выразить как отношение концентраций иона в сосуществующих фазах в состоянии равновесия:

$$\alpha = \frac{C_T}{C_{\text{ж}}} = \frac{C_{IR}}{C_I}. \quad (4.44)$$

Эти коэффициенты не зависят от соотношения количеств твердой и жидкой фаз.

Для характеристики возможности разделения двух ионов с помощью ионного обмена служит *коэффициент разделения* β , который равен отношению коэффициентов распределения:

$$\beta = \frac{\alpha_i}{\alpha_n}. \quad (4.45)$$

Для наилучшего разделения необходимо подобрать такие условия, в которых величина β максимальна (точнее, наиболее отличается от 1).

На состояние равновесия ионообменных процессов влияют следующие факторы.

1. *Электроселективность*. Находясь в равновесии с сильноразбавленным раствором, ионит предпочтительнее поглощает противоионы с большим зарядом. Избирательность возрастает с увеличением концентрации фиксированных ионов (емкости ионита) и с разбавлением раствора.

2. *Размер ионов* (в гидратированном состоянии). Ионит предпочтительнее поглощает противоион с меньшим эквивалентным объемом (в гидратированном состоянии). Избирательность увеличивается с ростом разности эквивалентных объемов, емкости ионита, количества поперечных связей в ионите, с уменьшением общей концентрации раствора и концентрации меньшего противоиона. Таким образом, при одинаковом заряде ионов лучше будет поглощаться ион с меньшей гидратной оболочкой. Величина гидратной оболочки зависит от ионного потенциала (плотности заряда на поверхности иона). Поэтому ионы, имеющие больший радиус, имеют меньшую гидратную оболочку и тем лучше извлекаются ионитом. Это относится к большинству редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

3. *Ситовой эффект* соответствует «вынужденной» избирательности к ионам малого размера у ионитов с малыми порами.

4. *Ассоциация и комплексообразование в растворах*. Оба этих процесса приводят к изменению состояния сорбирующегося иона.

Катионит предпочтительно поглощает те катионы, которые в растворе не образуют комплексов с анионами, а аниониты – те анионы, которые не дают комплексов с катионами, а также катионы, образующие с анионами отрицательно заряженные анионные комплексы.

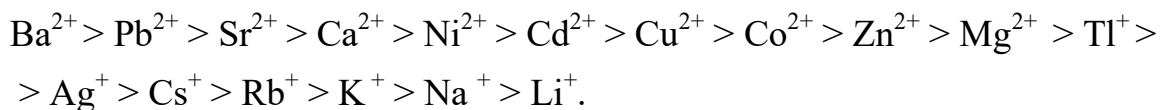
5. *Температура.* Поскольку тепловой эффект диффузионных ионообменных процессов невелик (4–8 кДж / моль), а температурная область применения ионитов ограничена, то влиянием температуры на равновесие ионного обмена можно пренебречь.

6. *Давление.* Изменение внешнего давления практически не сказывается на ионообменном равновесии, так как объем конденсированной системы при обмене ионов меняется очень незначительно.

Таким образом, иониты предпочтительно поглощают следующие противоионы:

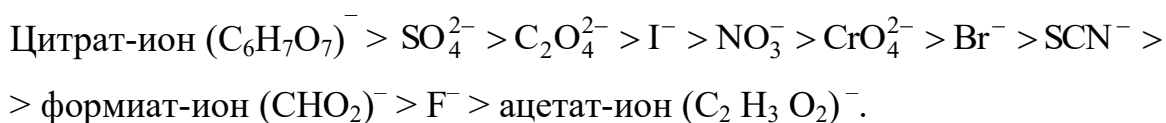
- обладающие большим зарядом,
- имеющие меньший размер в гидратированном состоянии,
- легкополяризуемые,
- склонные к образованию ассоциатов с фиксированными ионами,
- наименее склонные к образованию ассоциатов или комплексов с катионами в растворе.

На основании этого можно построить следующий хроматографический ряд вытеснения ионов на ионообменных смолах:



Ион водорода располагается в конце ряда для сильнокислотных катионитов, а для слабокислотных он перемещается в голову ряда тем дальше, чем меньше степень диссоциации ионита.

Ряд вытеснения анионов имеет вид:



Положение иона OH^{-} – в конце ряда для сильноосновных анионитов и в голове ряда для слабоосновных.

4.4.3. Емкость ионитов

Под емкостью ионита понимают количественную меру его способности поглощать противоионы. Емкость относится к важнейшим физико-химическим характеристикам ионита, именно она определяет количество ионообменного материала, необходимого для извлечения

определенного количества ценных компонентов. Различают три последовательно уменьшающиеся ступени емкости.

1. *Полная обменная емкость (ПОЕ)* – характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при ее насыщении, она соответствует максимально возможной емкости по отношению к одному противоиону или суммарной емкости по отношению ко всем противоионам. Это справочная величина, она постоянна для данной смолы, которую можно определить в статических условиях, либо в динамических до полного насыщения ионита.

При сорбции в статических условиях навеску смолы перемешивают с раствором определенного объема, содержащего большой избыток сорбируемого иона до достижения равновесия (постоянства составов фаз). При сорбции в динамических условиях раствор пропускают через слой смолы, находящейся в колонне, до полного насыщения ионита.

Полная обменная емкость смол колеблется от 3 до 10 мг-экв/г сухой смолы, иногда ее выражают в % (г/100 г сухой смолы).

2. *Равновесная (статическая) обменная емкость (РОЕ, СОЕ)* – емкость смолы при достижении равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и состава. В реальных условиях емкость по отношению к одному противоиону зависит от целого ряда факторов. В основном она определяется состоянием ионообменного равновесия, а, следовательно, зависит от тех факторов, которые влияют на ионообменное равновесие, т.е. от вида противоионов, общей концентрации раствора, вида и концентрации конкурирующих ионов и т.д. Большое влияние на РОЕ оказывает рН раствора, поскольку часто ионы H^+ и OH^- участвуют в обмене ионов, а рН также влияет на степень диссоциации ионита. Поэтому РОЕ – непостоянная величина и, т.к. значения емкости зависят от внешних условий, то необходимо указывать условия, при которых эти значения получены.

3. *Рабочая (динамическая) обменная емкость (ДОЕ)* – количество ионов, поглощенных смолой при пропускании раствора через слой ее до «проскока» сорбируемых ионов, т.е. до их появления на выходе из колонки. Она также не является постоянной величиной – зависит от скорости пропускания раствора, величины зерен смолы и состава раствора. Соотношение динамической и равновесной емкостей зависит от гидродинамических факторов. Так, при увеличении скорости пропускания раствора (а также при уменьшении длины колонки и по мере увеличения размера зерен смолы) выходная кривая будет более полой и проскок наступит раньше. При сохранении прежней величины равновесной емкости динамическая емкость уменьшится.

Для определения равновесной и рабочей (динамической) емкостей используют выходную кривую сорбции – это зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе от объема пропущенного раствора (рис. 4.16). Площадь ($S_1 + S_2$) отвечает равновесной емкости, а площадь S_1 соответствует динамической (рабочей) емкости (до проскока) ДОЕ.

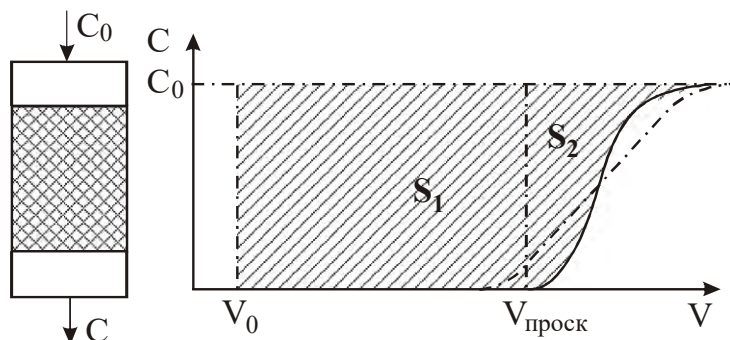


Рис. 4.16. Выходная кривая сорбции (соотношение равновесной и динамической емкостей)

Процесс десорбции поглощенного на смоле иона называют элюированием. При осуществлении элюирования в динамических

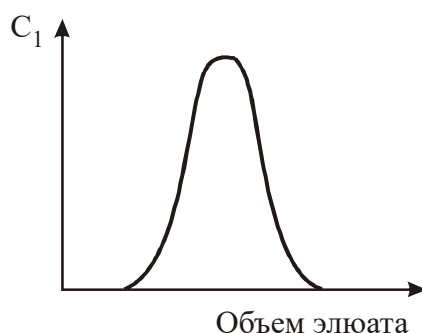


Рис. 4.17. Вид выходной кривой элюирования в динамических условиях (в колонне)

условиях (в колонне) выходная кривая имеет вид (рис. 4.17).

В результате элюирования получают элюаты с концентрацией ионов в сотни раз выше, чем в исходных растворах. Например, уран из растворов $\sim 0,5$ г/л концентрируется до 70 г/л.

К ионообменным смолам предъявляются следующие требования:

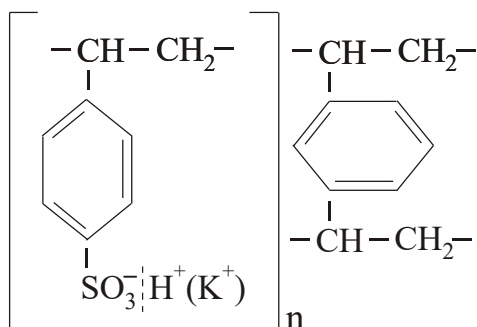
- 1) высокая механическая прочность;
- 2) химическая устойчивость;
- 3) минимальная растворимость и небольшая набухаемость при

контакте с растворителем и с рабочими растворами;

- 4) высокая обменная способность (емкость);
- 5) достаточная скорость обмена;
- 6) избирательность поглощения определенного типа ионов.

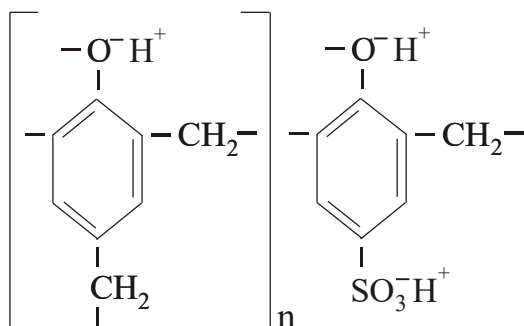
В качестве примера приведем структурные формулы наиболее распространенных ионитов.

Катионит КУ-2



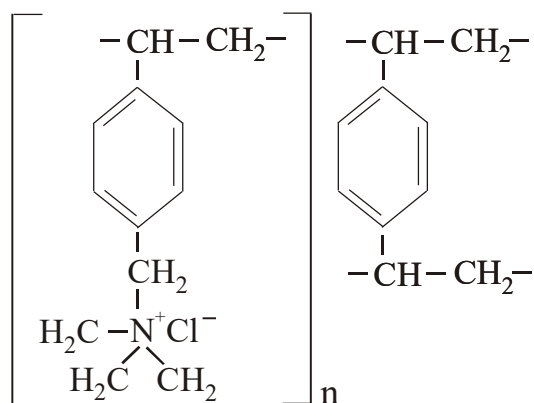
Ионогенными группами являются сульфогруппы SO_3^-H^+ . КУ-2 – это многофункциональный сильнокислотный катионит, диссоциирует при набухании на подвижный катион H^+ или K^+ и на макромолекулярный неподвижный анион R^- , являющийся каркасом катионита. Получают его сульфохлорированием гранулированного сополимера стирола и дивинилбензола. Последний служит в качестве поперечных связей полимера и придает механическую прочность и ограниченную набухаемость. По внешнему виду этот ионит – прозрачные желтоватые шарики со средним диаметром 0,6 мм; его статическая обменная емкость – около 5 мг-экв./г, если катионит находится в натриевой форме. Он обладает высокой химической устойчивостью к кислотам, щелочам и окислителям, термически устойчив до 130–160 °С.

Катионит КУ-1 (эспатит-1)



Этот катионит бифункционален, т.к. содержит ионогенные сильнокислотные SO_3^-H^+ и слабокислотные O^-H^+ группы. Последние способны к диссоциации и ионообменным реакциям только в сильнощелочной среде. Катионит получают конденсацией п-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде. По внешнему виду представляет собой черные зерна неправильной формы с размером 0,3–2 мм. Статическая обменная емкость составляет 4,5–5,1 мг-экв./г по 0,1 N раствору NaOH. Химически устойчив в кислых и слабокислых средах, но неустойчив к действию окислителей и концентрированных щелочей.

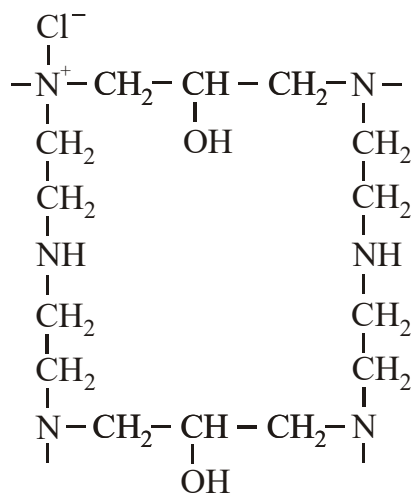
Анионит АВ-17



Анионит АВ-17 является монофункциональным сильноосновным анионитом с ионогенными группами четвертичных аммониевых оснований $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, получается аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола. Внешний вид анионита – желтые прозрачные шарики с диаметром 0,4–1,2 мм. Его статическая обменная емкость по 0,1 N раствору HCl равняется ~4,3 мг-экв./г. Анионит устойчив к кислотам (в том числе и к азотной), щелочам и окислителям.

Анионит ЭДЭ-10П

Этот анионит является слабоосновным полифункциональным анионитом, так как содержит вторичные и третичные амино- и четвертичные аммониевые группы. Получается конденсацией полиэтиленполиаминов с этилхлоргидрином. Представляет собой светло-коричневые прозрачные зерна неправильной формы с размером 0,4–1,7 мм. Статическая обменная емкость по 0,1 N раствору HCl составляет 8,5–9,0 мг-экв./г. Анионит устойчив к кислотам и щелочам, в том числе к 1 M раствору HNO_3 .



При выборе сорбентов весьма существенным обстоятельством является не только их химическая, термическая, но и радиационная устойчивость в условиях работы. Радиационная стойкость ионитов ограничивается дозой порядка 10^9 рад.

По всем указанным требованиям иониты могут работать в довольно мягких условиях. При переработке облученного ядерного топлива на первых этапах применяется экстракция, а после отделения высокорadioактивных продуктов деления используют и ионный обмен.

4.4.4. Применение ионного обмена для выделения и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов

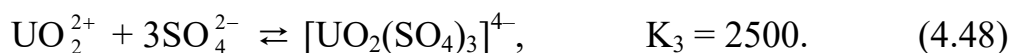
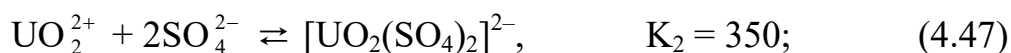
Процессы ионного обмена широко применяются в промышленности. Практически все редкие и рассеянные элементы извлекаются из растворов, полученных при выщелачивании руд, на промежуточных стадиях, при аффинаже и в аналитической практике с помощью ионообменных смол или в сочетании с процессами экстракции. Рассмотрим применение ионного обмена на примере извлечения урана из растворов (пульп), а также разделения актиноидов и лантаноидов.

4.4.4.1. Извлечение урана из сернокислых растворов (пульп) с применением катионитов

После выщелачивания урана (в большинстве случаев с помощью серной кислоты) из концентратов или из растворов подземного выщелачивания возникает задача извлечения его из растворов с целью концентрирования и очистки от примесей. Для этих целей успешно применяется ионный обмен.

Уран в растворах может находиться в виде катионов уранила, недиссоциированных молекул сульфата уранила и сульфатных

комплексных анионов, соотношение между которыми зависит от концентрации сульфат-ионов и ионов уранила в соответствии с реакциями:



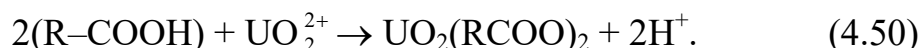
Можно считать, что в растворе существует подвижное равновесие (4.49):



Следовательно, для извлечения урана можно применять и катиониты, которые будут извлекать катион уранила, и аниониты, которые будут извлекать сульфатные анионные комплексы, главным образом $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. По мере удаления ионов UO_2^{2+} или $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ из растворов в ионит будет наблюдаться сдвиг равновесия в растворе в сторону извлекаемого иона.

Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2) не могут быть применены для извлечения урана из растворов после выщелачивания. При увеличении концентрации сульфат-ионов до 10–15 г/л емкость резко уменьшается (вплоть до 0). Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации сульфат-ионов подвижное равновесие сдвигается в сторону образования сульфатных анионных комплексов и коэффициент активности катиона уранила во внешнем растворе уменьшается.

В этих условиях может работать слабокислотный катионит СГ-1. Процесс извлечения урана этой смолой описывается уравнением:



В соответствии с этим уравнением повышение кислотности сдвигает равновесие влево, поэтому при малых значениях рН (менее 1), т.е. в сильнокислых растворах, емкость по урану равна 0. При увеличении рН выше 1,2 емкость начинает расти и достигает максимума при рН = 3–5, затем несколько уменьшается (рис. 4.18).

Рабочей емкостью этой смолы считается емкость при рН = 2,8–3,5; при меньших значениях рН емкость уменьшается, при больших значениях рН следует считаться с опасностью осаждения урана вследствие гидролиза сульфата уранила (при рН ≥ 3,8). Так как в процессе ионного обмена выделяется кислота (H^+) и рН уменьшается, то во время сорбции для поддержания заданного значения рН добавляют

щелочные реагенты: NH_4OH , NaOH или известковое молоко.

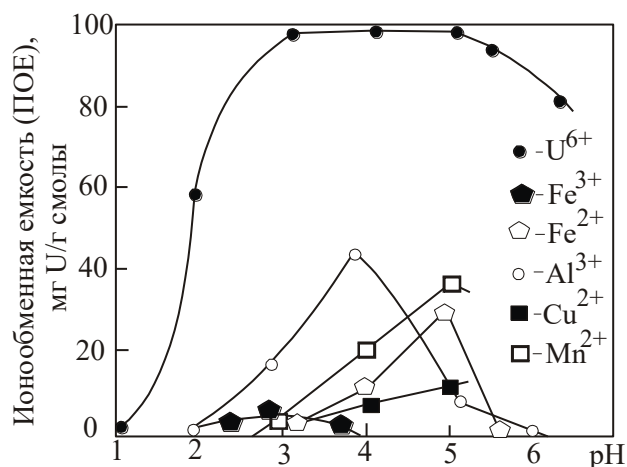


Рис. 4.18. Влияние pH на емкость смолы СГ-1 по урану и примесям (концентрация урана в растворе 1 г/л)

Двухзарядные катионы примесей (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) не могут конкурировать с уранилом из-за меньшего размера гидратной оболочки и малого коэффициента активности в ионите. По тем же причинам двухзарядный катион уранила сорбируется смолой СГ-1 лучше, чем трехзарядный катион алюминия, а Fe^{3+} начинает гидролизироваться при $\text{pH} = 2,5$. Эта смола селективна по отношению ионам водорода, но его концентрация в 10 раз меньше, чем уранила.

Наличие комплексообразующих анионов (F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}) может привести к снижению емкости смолы СГ-1 по урану вследствие комплексообразования иона уранила. Присутствие нитрат-иона практически не влияет на емкость по урану. После насыщения смолы и отделения ее от раствора проводится регенерация смолы (десорбция). В соответствии с рис. 4.18 регенерацию можно провести любой кислотой при $\text{pH} < 1$, например, 2–5 %-ной серной кислотой. При регенерации в объем регенерата извлекается примерно 90 % урана.

Таким образом, при проведении цикла сорбция–десорбция происходит концентрирование урана в десятки раз, а также освобождение от большей части примесей.

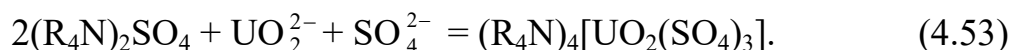
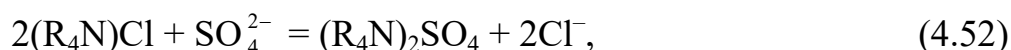
4.4.4.2. Извлечение урана из сернокислых растворов (пульп) с применением анионитов

Как было показано, в сернокислом растворе существует подвижное равновесие между различными формами урана: от катиона уранила до четырехзарядного сульфатного анионного комплекса. Соотношение

между этими комплексами зависит от концентрации сульфат-ионов и кислотности. При $\text{pH} < 1$ уран почти полностью находится в виде комплексного аниона $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. В этом случае сорбция урана идет следующим образом:



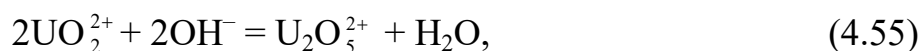
При высокой кислотности наряду с ураном сорбируются и ионы бисульфата $(\text{HSO}_4)^-$, обладающего довольно большим сродством к сильноосновным смолам. Поэтому при повышении кислотности емкость анионитов по отношению к урану уменьшается; особенно резко это сказывается у сильноосновных смол. При повышении pH в пределах 1,5–5 концентрация анионных комплексов уменьшается и увеличивается концентрация недиссоциированных молекул уранилсульфата и катионов уранила. Наиболее вероятный механизм сорбции урана можно представить следующим образом: вначале происходит переход смолы от хлоридной или нитратной формы в сульфатную форму, а затем к ней присоединяются молекула уранилсульфата или ионы уранила и сульфата:



При сложении этих реакций получим:



При $\text{pH} > 2,5$ общее поглощение урана на сильноосновных смолах (полная емкость 3–3,5 мг-экв./г) может быть выше, чем это соответствует полному насыщению смолы анионами $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и HSO_4^- . По всей вероятности, это обусловлено частичным гидролизом иона уранила:



и сорбцией на смоле наряду с $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и иона $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.

Поскольку среда кислая ($\text{pH} < 4$), то в ней могут работать аниониты любой основности, даже слабоосновные и очень слабоосновные. Поэтому для извлечения урана из сернокислых растворов можно использовать и слабоосновный анионит АН-2Ф. Он обладает высокой селективностью и емкостью при поглощении урана из растворов с большой избыточной кислотностью. Среднеосновный анионит ЭДЭ-10П обладает высокой емкостью по урану при извлечении его из фосфорнокислых растворов. Последние две смолы особенно

хороши при большой кислотности, где емкость сильноосновных смол мала.

После насыщения смолы проводится ее регенерация (десорбция) путем вытеснения анионных комплексов ионами Cl^- или NO_3^- при повышении их концентрации. В качестве вымывающих растворов используют 1 моль/л NaCl , подкисленный 0,1 моль/л HCl или 1 моль/л NH_4NO_3 , подкисленный 0,1 моль/л HNO_3 или 0,15 моль/л H_2SO_4 .

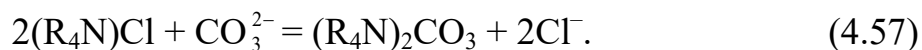
4.4.4.3. Извлечение урана из карбонатных растворов с помощью анионитов

После карбонатного выщелачивания уран находится в растворе в виде комплексного аниона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Поскольку константа устойчивости этого аниона равна $2 \cdot 10^{18}$, т.е. на 15 порядков больше константы устойчивости сульфатных анионных комплексов, то нет смысла говорить о существовании подвижного равновесия между катионом UO_2^{2+} и анионом $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, поскольку катион UO_2^{2+} в этих растворах практически отсутствует. Поэтому для извлечения урана из карбонатных растворов можно использовать только аниониты. Выбор анионитов ограничен тем, что в щелочной среде можно использовать только сильноосновные аниониты, работающие при всех значениях pH.

В связи с большим зарядом карбонатного комплексного аниона процесс извлечения урана идет селективно:



Однозарядный анион алюмината практически не сорбируется. При избытке соды практически не сорбируются ванадат- и фосфат-ионы. Емкость смолы по урану падает с увеличением избыточной концентрации соды в исходном растворе, что объясняется конкуренцией карбонат-иона:



Десорбция урана проводится 2 моль/л раствором NaCl или NaNO_3 , содержащим 5 г/л Na_2CO_3 . Концентрация урана в товарном регенерате примерно в 50 раз больше, чем в исходном растворе.

Следует отметить, что растворы, получаемые при регенерации анионитов кислотным и карбонатным способами, по содержанию урана и примесей близки. Тем самым нивелируется такое преимущество карбонатного выщелачивания, как селективность. Поэтому кислотное выщелачивание имеет более широкое распространение, чем

карбонатное. Кислотное выщелачивание применяется для вскрытия большинства руд, за исключением высококарбонатных вследствие слишком большого расхода серной кислоты.

Аниониты проявляют большую селективность по отношению к урану, чем катиониты. Это связано с двумя обстоятельствами: во-первых, аниониты сорбируют уран в виде четырехзарядного анионного комплекса, в то время как заряд катиона уранила (+2); во-вторых, большая часть примесей находится в катионной форме, не образует анионных комплексов и, следовательно, не участвует в обмене.

4.4.4.4. Разделение актиноидов и лантаноидов

Выделение и разделение актиноидов и лантаноидов на отдельные семейства и, особенно на индивидуальные элементы в пределах каждого из этих семейств, представляет собой весьма сложную задачу. Обусловлено это сходством химических свойств 4f- и 5f-семейств и чрезвычайной близостью свойств элементов и их соединений в пределах семейств, состоящих из 14 элементов каждое. Вместе с тем свойства элементов в каждом семействе аналогичны, но не тождественны. В рядах актиноидов и лантаноидов практически все физико-химические свойства их соединений (растворимость, ионные и атомные радиусы, склонность к гидролизу и комплексообразованию и др.) изменяются по определенным закономерностям. Различия этих свойств невелики, но только их использование позволяет получить индивидуальные соединения высокой чистоты. Следует отметить, что именно вследствие близости свойств соединений идентификация каждого из 14-ти 4f-элементов (лантаноидов) заняла около 150 лет (от открытия цериевых земель в 1803 г. до получения искусственного радиоактивного прометия в 1947 г. в ядерном реакторе).

С точки зрения применения ионного обмена для выделения и разделения f-элементов важнейшим свойством является комплексобразование. Для каждого из этих семейств характерно f-сжатие (лантаноидное и актиноидное), которое заключается в монотонном уменьшении атомных и ионных радиусов с увеличением порядкового номера соответственно лантаноида и актиноида (табл. 4.5). Это приводит к увеличению плотности заряда ионов (ионного потенциала, равного отношению заряда иона к его радиусу), что в свою очередь увеличивает константы устойчивости (прочность) комплексных ионов в рядах каждого из семейств по мере увеличения порядкового номера при условии равенства зарядов катионов.

Таблица 4.5

Значения ионных радиусов Me^{3+}

Элемент - лантаноид (ион)	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
Ионный радиус, Å	1,034	1,013	0,985	0,979	0,964	0,950
Элемент - актиноид (ион)	Th^{3+}	Pa^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}
Ионный радиус, Å	1,08	1,05	1,03	1,01	1,00	0,99

Как указывалось выше, в водных растворах все элементы в зависимости от условий могут существовать в виде простых ионов, нейтральных молекул, коллоидов, катионных и анионных комплексов. Форма состояния вещества оказывает решающее влияние на характер его распределения между двумя фазами, например, катионы не могут сорбироваться на анионитах, анионы – на катионитах; молекулы и коллоиды могут претерпевать лишь адсорбционное соосаждение.

В процессах ионного обмена широкое применение нашли процессы комплексообразования, изменения степени окисления при сорбции и десорбции.

Особый интерес представляют процессы разделения элементов с применением комплексообразования. Разделение многих металлов основано на образовании анионных комплексов с хлорид-ионом в солянокислых растворах. Известно, что такие анионные комплексы могут образовывать элементы: Sc(III); Ti(III); Zr, Hf, V(IV); V, Nb, Ta(V); Pa(V); Cr(III); Cr(IV); Mo(VI); U(IV); U(VI); Mn(II); Tc(VII); Re(VII); Fe(III); Ru(IV); Os(III); Co(II); Rh(III); Rh(IV); Ir(III); Ir(IV); Pd(II); Pt(IV); Cu(I); Cu(II); Ag(I); Au(III); Zn(II); Cd(II); Hg(II); Ga(III); In(III); Tl(I); Tl(III); Ge(IV); Sn(IV); Pb(II); As(III); Sn(II); As(V); Sb(III); Sb(V); Bi(III); Se(IV); Te(IV); Po(IV); Pa(V); Nb(IV); Np(IV); Pu(IV); Pu(VI).

На рис. 4.19 показаны выходные кривые при разделении на анионите некоторых элементов. Здесь свободный объем колонки равен объему раствора в колонке, заполненной ионитом. Разделение осуществлялось следующим образом. Раствор смеси элементов в 12 М растворе соляной кислоты пропусклся через колонку с анионитом в хлоридной форме. Все элементы, образующие в 12 М растворе соляной

кислоты анионные комплексы, остались на смоле в виде первичной хроматограммы, а остальные элементы вместе с кислотой выходили из колонки. Затем колонка промывалась раствором соляной кислоты такой концентрации, чтобы анионный комплекс одного из элементов, поглощенных смолой, был неустойчив в этих условиях и разрушался с образованием катиона, что в конечном счете приводило к вымыванию его со смолы. Зная рН, при которых разрушаются анионные комплексы разделяемых элементов, можно, последовательно изменяя концентрации раствора HCl, вымыть все поглощенные элементы. Таким путем было проведено разделение микроколичеств UX_1 (Th^{234}) от материнского U^{238} на анионите АВ-17 в хлоридной форме.

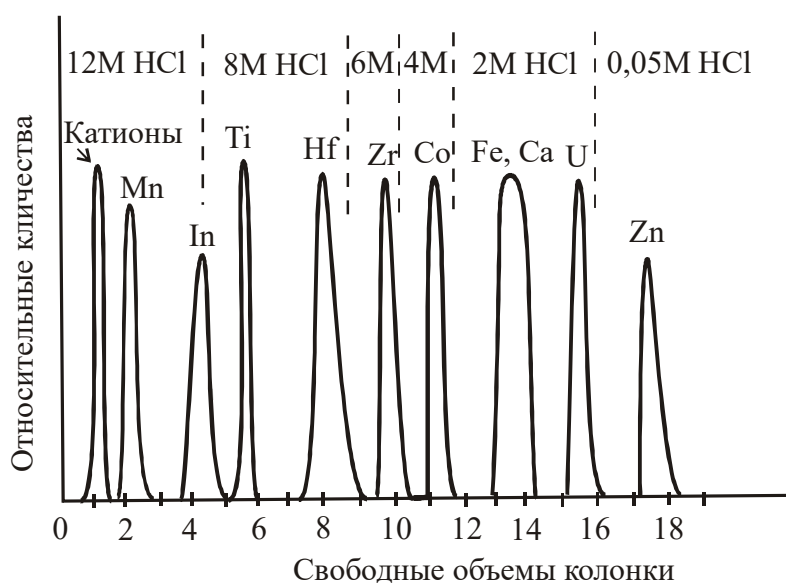


Рис. 4.19. Разделение на анионите некоторых металлов

В исходной равновесной смеси U^{238} (α) Th^{234} на 1 г урана приходится $1,4 \cdot 10^{-11}$ г тория. Известно, что U(VI) наряду с Np(VI) и Pu(VI) в растворах с концентрацией больше 6 M HCl образует прочный комплекс $[UO_2Cl_4]^{2-}$, а торий вообще не образует комплексов с хлорид-ионом. Поэтому при пропускании растворенной в 7 M растворе HCl соли UO_2Cl_2 (выдержанной предварительно ~6 месяцев для накопления Th^{234}) через колонку, урановый анионный комплекс поглощается анионитом, а торий при промывке колонки 7 M раствором соляной кислоты остается в растворе. Затем уран удаляется из колонки при промывании водой, подкисленной HCl, так как в этих условиях ион $[UO_2Cl_4]^{2-}$ распадается. Таким же образом можно осуществлять разделение некоторых элементов и на катионообменной смоле. При пропускании раствора солей Th(IV), Pa(V), Np(IV), Pu(IV) через

катионит все эти элементы поглощаются. Однако 6–8 М раствором HCl можно удалить с катионита Pa, Np, и Pu, так как они в этих условиях образуют анионные комплексы, а торий остается на смоле. Аналогично могут быть разделены другие элементы.

Следует особо остановиться на разделении трехвалентных трансурановых и редкоземельных элементов (РЗЭ). Отличие этих групп состоит в том, что благодаря некоторому различию в энергиях связи 4f- и 5f- электронов трансурановые элементы способны к образованию анионных комплексов с ионом Cl^- в концентрированных растворах (12–13 М). Это различие позволяет разделить обе группы описанным выше методом с применением 13 М раствора HCl (РЗЭ пройдут через колонку с анионитом). Трансурановые элементы внутри своей группы также можно разделить на анионите или катионите промывкой 12–13 М раствором HCl. На рис. 4.20 показаны кривые вымывания трехвалентных трансурановых элементов с катионита типа КУ-2 12 М раствором HCl с 20%-ным этиловым спиртом, усиливающим комплексообразование. Поскольку редкоземельные элементы не образуют хлоридных анионных комплексов, то для их разделения ионообменной хроматографией применяют другие комплексообразователи, например, соли лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот, а также соли монокислот и другие комплексообразователи.

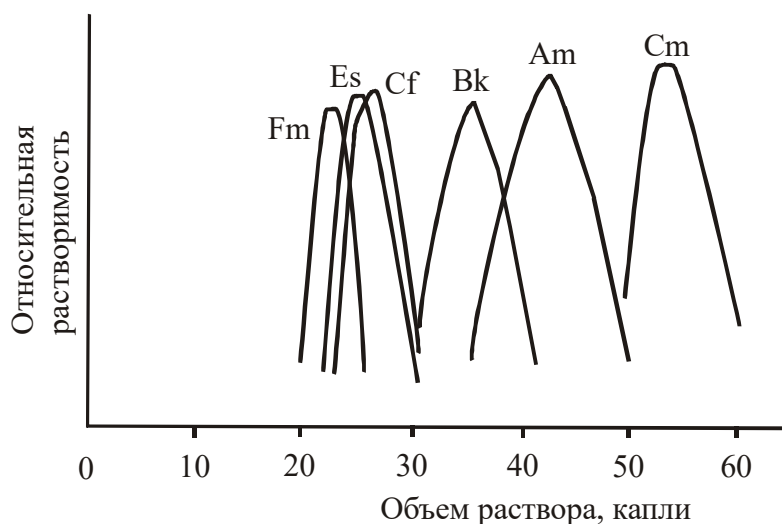


Рис. 4.20. Разделение трансактиниевых элементов на катионите КУ – 2 (элюент – 12 М раствор HCl в 20 %-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Более эффективными для разделения РЗЭ являются аммонийные соли монокислот, а также комплексоны I и III (соли нитрилотри-

уксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот). На рис. 4.21 показаны выходные кривые для редкоземельных элементов в последовательности их вымывания с катионита КУ-2 раствором лактата аммония, с постепенно меняющейся концентрацией от 0,16 до 0,5 моль/л. Из рисунка видно, что в катионите отсутствовали самарий, прометий (искусственный элемент), празеодим и церий. Очередность вымывания отвечает порядку убывания прочности анионных комплексов от лютеция до неодима.

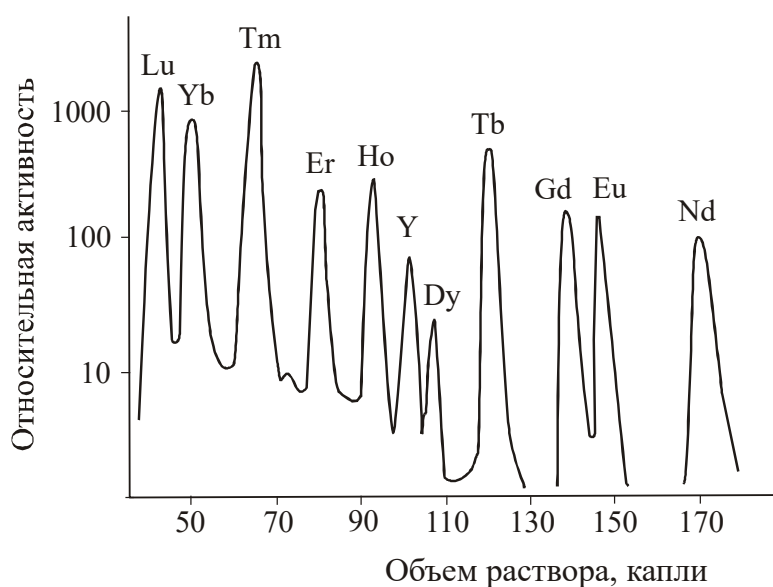


Рис. 4.21. Разделение редкоземельных элементов на катионите КУ-2

Щелочноземельные элементы разделяются ионообменной хроматографией также с использованием комплексообразователей. В качестве последних применяются цитрат, ацетат и лактат аммония с использованием катионита КУ-2. Коэффициенты разделения для двух последних комплексообразователей достаточно велики.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение процессов образования или разрушения катионных или анионных комплексов целевых элементов в исходном растворе или в элюирующем растворе позволяет решить практически все задачи при использовании ионного обмена: полностью или селективно выделить на смоле компоненты, полностью или селективно провести их десорбцию.

Контрольные вопросы к разделу 4.4.

1. Что такое ионный обмен?
2. Проклассифицируйте иониты по природе веществ и по типу обменивающихся ионов.
3. Напишите и проанализируйте уравнение изотермы ионного обмена.
4. Какие факторы влияют на ионообменное равновесие?
5. Дайте определение емкостей ионообменных смол.
6. На чем основано ионообменное разделение на группы и элементы актиноидов и актиноидов?
7. При каких условиях возможно выделение урана из сернокислых растворов с помощью катионитов и анионитов?
8. Напишите реакции ионообменного извлечения (сорбции и десорбции) урана из карбонатных растворов.

4.5. Экстракционные методы выделения и разделения веществ

4.5.1. Общие положения и основные закономерности процессов экстракции

В настоящее время экстракция является одним из наиболее эффективных методов выделения, разделения и очистки редких, рассеянных и радиоактивных элементов, применяемых как в промышленных масштабах, так и в лабораторной практике. Сущность экстракционного метода заключается в том, что при определенных условиях отдельные элементы в виде солей или иных соединений могут в заметных количествах переходить из водного раствора в несмешивающийся с ним органический растворитель, отделяясь при этом от других элементов.

Основой экстракционного разделения является распределение веществ в гетерогенной системе жидкость–жидкость. В этом случае обе фазы представляют собой растворы разделяемых веществ. Осуществляется экстракция при контакте фаз в условиях интенсивного массообмена раствора и экстрагента с последующим отстаиванием, разделением фаз и регенерацией экстрагента (или его удалением). Два растворителя не должны смешиваться друг с другом или должны иметь минимальную взаимную растворимость, отличаться друг от друга по плотности, иметь низкую вязкость. Экстрагент должен легко регенерироваться и обладать селективностью растворения по отношению к извлекаемому веществу. Регенерация может осуществляться реэкстрак-

цией, дистилляцией, кристаллизацией или другими методами.

Таким образом, *экстракция* – это *распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями*.

Экстракцией в гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья решают следующие задачи: извлечение металла из бедных растворов с отделением его от сопутствующих элементов и получением концентрированного раствора; глубокая очистка соединений; разделение близких по свойствам элементов.

В настоящее время экстракцию используют в гидрометаллургии для выделения, разделения и очистки урана, плутония и других актиноидов; извлечения и разделения тантала и ниобия, циркония и гафния, молибдена и рения, извлечения вольфрама; извлечения, разделения и очистки редкоземельных и платиновых металлов, индия, таллия, германия, теллура, извлечения меди, разделения кобальта и никеля.

Применение экстракции упрощает технологические схемы, позволяет повысить извлечение и чистоту металлов, решает проблему комплексности использования сырья.

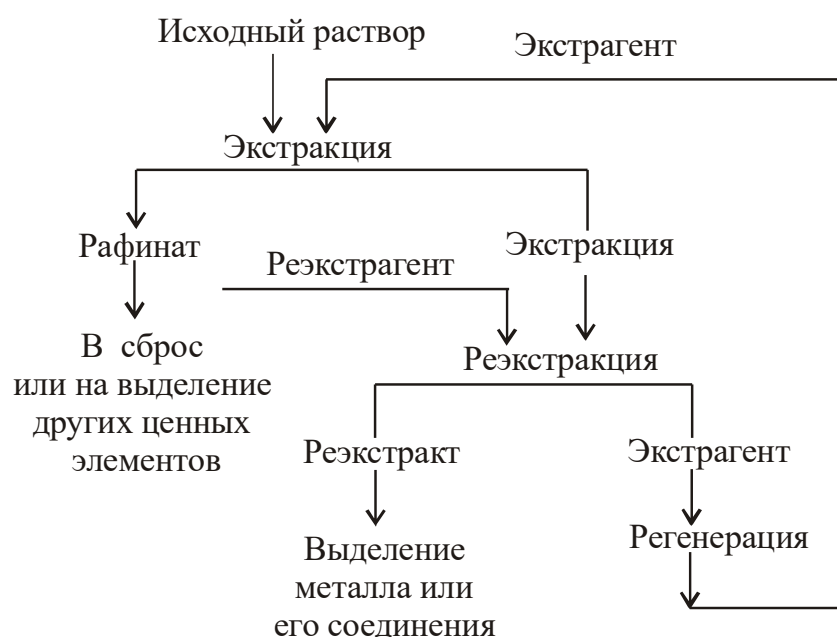


Рис. 4.22. Принципиальная схема экстракционного извлечения металла из раствора

Для понимания дальнейшего изложения приведем описание общепринятых терминов.

Экстрагент – органическое вещество, образующее с извлека-

емым металлом соединение, способное растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и др.

Экстракт и рафинат – соответственно органическая и водная фазы после экстракции.

Реэкстракт – водная фаза, полученная после реэкстракции, т.е. после извлечения металла из экстракта в водный раствор.

Высаливатель – неорганическое вещество (обычно электролит), улучшающее показатели экстракции. В большинстве случаев это неэкстрагируемые соли, содержащие одноименный противоион, входящий в состав соединения извлекаемого металла. Добавление в водный раствор высаливателя способствует образованию лучше экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

Разбавитель – органическое жидкое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента. Распространенные разбавители – керосин, ксилол, уайт-спирит и др. Благодаря применению разбавителя можно использовать твердые экстрагенты или улучшить физические характеристики жидких экстрагентов (вязкость, плотность). Разбавитель большей частью химически не взаимодействует с извлекаемым металлом и экстрагентом (отсюда часто используемый термин «инертный разбавитель»), но он существенно влияет на показатели экстракции (извлечение, избирательность и др.).

Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей (высокая растворимость ведет к значительным потерям экстрагента). Важными условиями являются легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции и устойчивость его в водных растворах (экстрагент не должен гидролизироваться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора). При работе с радиоактивными веществами он не должен претерпевать радиолитических превращений или они должны быть минимальными. Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент (если его используют без разбавителя) отличался от водной фазы по плотности и имел низкую вязкость. Последний фактор имеет очень важное значение и для обеспечения высокой скорости массообмена.

В целях безопасности экстрагент должен быть относительно малолетучим, трудновоспламеняемым и нетоксичным.

Разбавители применяют для изменения плотности и вязкости экстрагента, снижения его потерь. Естественно, что они должны обла-

дать низкой плотностью и вязкостью. Обязательными дополнительными условиями являются низкая стоимость разбавителя и безопасность работы с ним в отношении воспламеняемости и токсических свойств.

Чаще всего в качестве разбавителя применяют керосин (лучше гидрированный керосин). В случае экстракции аминами разбавителем обычно служит смесь керосина с дециловым или октиловым спиртом. Иногда используют в качестве разбавителей дибутиловый эфир триэтиленгликоля, диизопропиловый эфир, полиалкилбензолы и др.

В водных растворах ионы металлов гидратированы и прочно удерживаются в водной фазе. Их извлечение в органическую фазу происходит лишь в том случае, если процесс сопровождается убылью энергии Гиббса экстракционной системы. Это условие может быть выполнено при использовании в качестве экстрагентов органических соединений, при взаимодействии которых с извлекаемым ионом будет компенсирована энергия его гидратации.

Отвечающие этому условию экстрагенты можно классифицировать на две группы по механизму взаимодействия.

Первая группа – *нейтральные экстрагенты*: органические вещества, молекулы которых способны к образованию координационных связей (донорно-акцепторного типа) с извлекаемым ионом, более прочных, чем связи с молекулами воды, (т.е. энергия сольватации молекулами экстрагента превышает энергию гидратации).

Вторая группа – *жидкие ионообменники*: органические кислоты и их соли или органические основания и их соли, способные при контакте с водным раствором к обмену неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в растворе. В этом случае условием протекания экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с энергией гидратации извлекаемых из водного раствора ионов. В зависимости от вида обмениваемых ионов экстрагенты-ионообменники подразделяют на *катионообменные* и *анионообменные*.

По типу применяемых экстрагентов экстракционные процессы можно классифицировать на три основные группы:

- 1) экстракция нейтральными экстрагентами;
- 2) анионообменная экстракция;
- 3) катионообменная экстракция.

Кроме того, следует упомянуть сравнительно редкие случаи, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием и может рассматриваться как случай простого физического распределения. Так экстрагируются симметричные ковалентные молекулы (например, I_2

или GeCl_4), растворимость которых в органическом растворителе (например, в керосине) обычно на порядок выше, чем в воде. К этому типу примыкает также экстракция слабых кислот, если их диссоциация полностью подавлена в присутствии сильной кислоты. Так, например, в присутствии минеральной кислоты нейтральная молекула уксусной кислоты CH_3COOH мало гидратирована и экстрагируется по типу простого физического распределения.

Основными преимуществами экстракционных методов разделения являются высокая избирательность, быстрота процесса и простота технологии. С помощью экстракции можно получать высокие коэффициенты разделения, достижение которых невозможно многими другими методами, например, в соосадительных процессах. Экстракционные методы одинаково хорошо применимы для выделения как макро-, так и микроконцентраций вещества. Все эти преимущества экстракции имеют особое значение в радиохимии при выделении отдельных естественных или искусственных радиоактивных изотопов, при переработке ядерного топлива и в технологии большинства редких и рассеянных элементов.

Подобно ионному обмену любую экстракционную систему характеризует *коэффициент распределения α* исследуемого вещества между двумя фазами, определяемый как отношение равновесных концентраций вещества в органической и водной фазах.

Чем больше α , тем выше экстракционная способность экстрагента. Однако ее величина в общем случае зависит не только от свойств экстрагента, но и от многих других факторов: концентрации распределяющегося вещества в исходном водном растворе, наличия кислот и солей, природы разбавителя, состава экстрагируемого комплекса и т.д. Избирательность процесса экстракции при разделении определенной пары элементов определяется величиной *коэффициента разделения*, равной отношению их коэффициентов распределения.

Во многих случаях коэффициент распределения сильно зависит от концентрации экстрагируемого вещества. При больших концентрациях извлекаемого элемента в водном растворе α может уменьшаться вследствие насыщения органической фазы. Это может вызываться и образованием его полимеров (ассоциатов) в водной фазе.

Состав растворов также существенно влияет на коэффициент распределения, который зависит от природы и концентрации всех веществ, участвующих в образовании экстрагируемого соединения.

Значительное влияние на коэффициенты распределения оказывает и концентрация водородных ионов в водных растворах вследствие связывания части экстрагента в соединение с кислотой. Изменение pH

водного раствора может менять и равновесную концентрацию анионов, входящих в состав экстрагируемой соли в случае анионов слабых кислот. Влияние pH раствора на коэффициент распределения α особенно существенно при экстракции внутрикомплексных соединений. Эту зависимость широко используют для разделения элементов и при исследовании гидролиза солей.

Практическое значение имеет и присутствие в водном растворе посторонних ионов, не входящих в состав экстрагируемого соединения, но способных, например, участвовать в образовании комплексных соединений с катионом экстрагируемого металла, тем самым изменяя состояние распределяющегося элемента и уменьшая концентрацию собственно свободных ионов. Эффективность влияния этих посторонних ионов определяется константами устойчивости соответствующих комплексных соединений. Это обстоятельство часто используют в экстракционных процессах для разделения элементов путем связывания элемента, от которого необходимо освободиться, в неэкстрагируемое комплексное соединение, а также для реэкстракции.

Поскольку экстракция – это прежде всего процесс образования соединения извлекаемого элемента с экстрагентом, то совершенно естественно, что на коэффициент распределения решающее влияние оказывает химическая природа экстрагента, т.е. строение его молекул, наличие электронодонорных и других функциональных групп. Поэтому одной из одной из наиболее важных характеристик процесса распределения элемента между двумя несмешивающимися фазами является его зависимость от состава и природы органической фазы. В качестве экстрагентов применяют различные кислородсодержащие органические растворители, такие, как эфиры, кетоны и спирты. В настоящее время большое значение приобрели фосфорорганические кислоты и нейтральные соединения, амины с высокими молекулярными массами, а также хелатообразующие реагенты. Эти экстрагенты обычно применяют в виде растворов в различных органических разбавителях, непременным условием выбора которых является их инертность как по отношению к экстрагенту, так и по отношению к извлекаемому комплексу.

Эффективность экстракционного процесса определяется состоянием равновесия в экстракционной системе и зависит от характера взаимодействия распределяющегося вещества с водой и экстрагентом.

Исходя из равенства химических потенциалов компонента в двух сосуществующих фазах в состоянии термодинамического равновесия, константа равновесия процесса экстракции равна отношению термодинамических активностей компонента в обеих фазах:

$$K = \frac{a_i^{орг}}{a_i^{водн}} = \frac{C_i^{орг} \gamma_i^{орг}}{C_i^{водн} \gamma_i^{водн}}, \quad (4.58)$$

где a_i , γ_i , C_i – термодинамические активности, коэффициенты активностей и концентрации компонента i в сосуществующих органической и водной фазах при достижении равновесия.

Как и всякая константа равновесия, K не зависит от абсолютных количеств равновесных фаз, а зависит лишь от природы веществ экстракционной системы и условий равновесия (P ; T).

Основным термодинамическим показателем, используемым для характеристики процессов экстракции, является коэффициент распределения α :

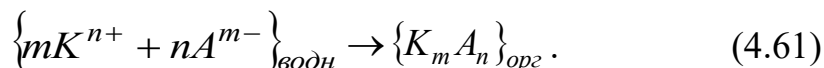
$$\alpha = C_i^{орг} / C_i^{водн}, \quad (4.59)$$

равный отношению равновесных концентраций распределяющегося вещества в сосуществующих фазах, т.е. это классический закон Бертелло–Нернста. Следует отметить, что именно при изучении систем жидкость–жидкость был установлен указанный универсальный закон распределения вещества между двумя фазами. Чем больше величина α , тем выше экстракционная способность реагента.

Между собой константа и коэффициент распределения связаны соотношением:

$$K = \alpha \frac{\gamma_{орг}}{\gamma_{водн}} \quad \text{или} \quad \alpha = K \frac{\gamma_{водн}}{\gamma_{орг}}. \quad (4.60)$$

В идеальной экстракционной системе (т.е. без учета гидратации и взаимодействия с экстрагентом) распределение элемента K в виде соединения $K_m A_n$ между водной и органической фазами схематично можно следующим образом:



В этом случае термодинамические активности распределяющегося вещества в сосуществующих фазах будут равны:

$$a_{i,орг.} = [K_m \cdot A_n]_{орг} \cdot \gamma_{орг.},$$

$$a_{i,водн} = [K^{n+}]_B^m \cdot [A^{m-}]_B^n \cdot \gamma_+^m \cdot \gamma_-^n = [K^{n+}]_B^m \cdot [A^{m-}]_B^n \cdot \gamma_{\pm}^{n+m}. \quad (4.62)$$

Что касается механизма процесса экстракции, то, как указано выше, все экстракционные системы делятся на две группы: в первой

группе характер взаимодействия распределяемого вещества с экстрагентом определяется Ван-дер-Ваальсовским межмолекулярным взаимодействием; во второй группе систем преобладает химическое взаимодействие экстрагируемых веществ с экстрагентом. Такие экстракционные процессы описываются с помощью химических уравнений, подчиняющихся закону действующих масс.

4.5.2. Экстракция нейтральными экстрагентами

4.5.2.1. Характеристика типов нейтральных экстрагентов

К нейтральным экстрагентам относятся органические соединения, в составе которых имеются активные атомы, обладающие электроно-донорной способностью. Эти экстрагенты можно подразделить на кислород-содержащие (активный атом $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ с двумя неподеленными парами электронов), азотсодержащие (активный атом $\equiv\text{N:}$) и серосодержащие (активный атом S); два последних типа соединений содержат по одной неподеленной паре электронов.

Кислородсодержащие экстрагенты – наиболее многочисленная группа экстрагентов, используемых в радиохимии и гидрометаллургии, включающая спирты, простые эфиры, кетоны; экстрагенты с центральным атомом Р и S и др.

В спиртах R-O-H и простых эфирах R-O-R активный атом кислорода связан с двумя другими атомами (водорода и/или органического радикала). Применяемые в промышленности спирты обычно имеют число атомов углерода в радикале R, равное 6–12 (часто используют техническую фракцию $\text{C}_7\text{--C}_9$).

Кетоны RR'C=O содержат карбонильную группу, связанную с двумя атомами углерода двух алкильных радикалов. Среди кетонов, широко распространенных в промышленной практике, широкое применение нашли метилизобутилкетон (МИБК) и циклогексанон.

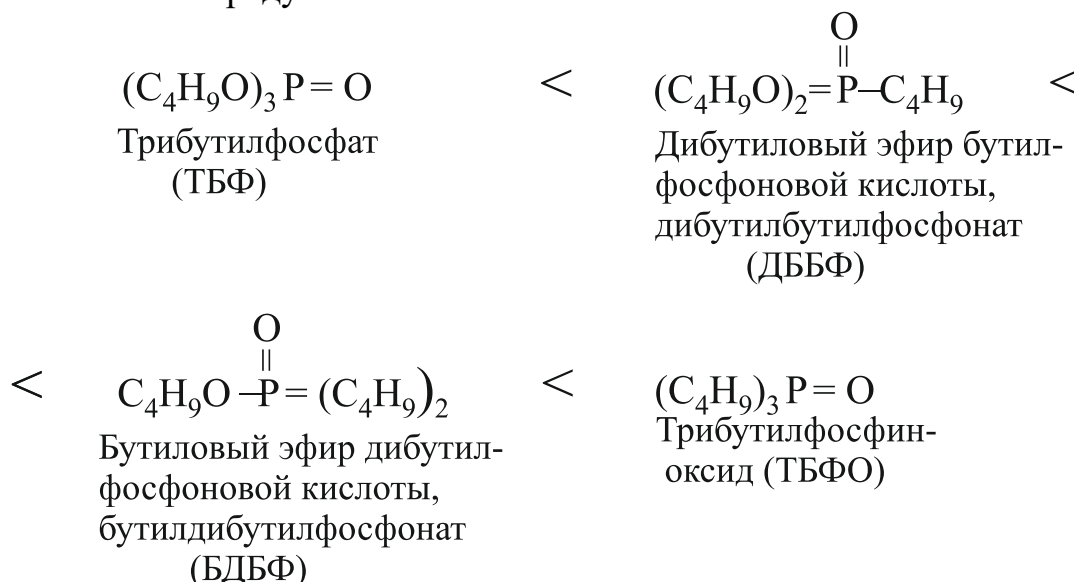
Экстрагенты с центральным атомом фосфора ($\equiv\text{P=O}$); среди них нейтральные эфиры ортофосфорной кислоты, к которым относится самый распространенный из нейтральных экстрагентов – трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат, ТБФ): $(\text{RO})_3\text{P=O}$, где R – C_4H_9 . К этому классу относится также ряд производных, в которых эфирные группы R-O замещены алкильным радикалом. Так, при замене трех эфирных групп образуются триалкилфосфиноксиды $\text{R}_3\text{P=O}$. К ним относится, например, триалкилфосфиноксид $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P=O}$.

Экстрагенты с центральным атомом S ($=S=O$) – диалкилсульфоксиды $RR'S=O$, например, диоктилсульфоксид $(C_8H_{17})_2SO$ и циклические сульфоксиды – нефтяные сульфоксиды (НСО), получаемые окислением сульфидов нефти.

Известны кислородсодержащие экстрагенты с центральными атомами N, As, Sb и активной группой $\equiv E=O$; органические N-оксиды, As-оксиды, Sb-оксиды. Они отличаются высокой экстракционной способностью, но в промышленной практике в настоящее время не используются.

Все рассмотренные выше типы экстрагентов имеют в составе молекулы полярные группы, содержащие кислород. Электронное облако в молекуле экстрагента смещено к оксидному кислороду.

Экстракционная способность зависит от полярности группы, а также от стерической (пространственной) доступности кислорода. Так, простые эфиры имеют меньшую возможность сольватации катиона в связи с трудной доступностью кислорода в молекуле эфира $R-O-R$. У кетонов и сложных эфиров фосфорной кислоты атомы кислорода намного доступнее, так как они связаны с углеродом или фосфором двойной связью (Зкетонная группа $C=O$ и фосфорильная группа $P=O$). Кроме того, экстракционная способность зависит от того, с какими группами (заместителями) связан центральный атом. Так, при замене в составе трибутилфосфата эфирных групп $R-O$ алкильными заместителями (т.е. при наличии связи $R-P$) полярность фосфорильной группы увеличивается в ряду:



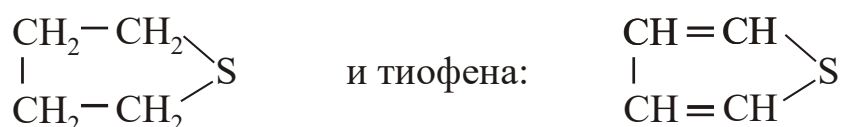
Такая закономерность объясняется тем, что эфирный кислород оттягивает электронное облако от фосфорильного кислорода, что понижает полярность группы.

Экстрагенты с донорным атомом азота – это амины, т.е. соединения, содержащие донорный атом азота. Амины – алкильные производные аммиака. В зависимости от числа протонов, замещенных в аммиаке алкильными радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины (RNH_2 , R_2NH и R_3N), а также четвертичные аммониевые основания.

Вследствие высокой электроно-донорной способности атома азота амины легко насыщаются кислотами, образуя соли (подобно солям аммония), способные обменивать анион кислоты на металл-содержащие анионы в водных растворах. Поэтому амины обычно относят к классу анионообменных экстрагентов.

Вместе с тем следует учитывать, что в ряде случаев, как показано ниже, амины экстрагируют по реакциям, характерным для нейтральных экстрагентов.

Экстрагенты с донорным атомом серы – это различные органические сульфиды, например дибутилсульфид $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$, дифенилсульфид $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ и циклические сульфиды. К последним, в частности, относятся производные тиофана:



Органические сульфиды можно производить в больших количествах из отходов нефтепереработки. В настоящее время их не применяют в промышленной практике, но они считаются перспективными в качестве экстрагентов, особенно для халькофильных элементов, таких как медь, серебро, золото и др.

4.5.2.2. Равновесие процесса экстракции нейтральными экстрагентами

Выше было указано, что в органической фазе распределяющееся вещество может находиться в сольватированном состоянии (молекулами экстрагента), либо в виде гидратосольвата. Здесь рассмотрен последний, более сложный случай, сочетающий гидратацию и сольватацию. Извлекаемое вещество в исходном водном растворе, как правило, находится в ионной форме в результате диссоциации:



Тогда активность растворенного вещества в водном растворе будет равна:

$$a_{\text{водн}} = [\text{K}^{n+}]_{\text{в}}^m \cdot [\text{A}^{m-}]_{\text{в}}^n \cdot \gamma_+^m \cdot \gamma_-^n = [\text{K}^{n+}]_{\text{в}}^m \cdot [\text{A}^{m-}]_{\text{в}}^n \cdot \gamma_{\pm}^{n+m}, \quad (4.64)$$

где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона, $\gamma_{\pm}$ – средне-ионный коэффициент активности обоих ионов.

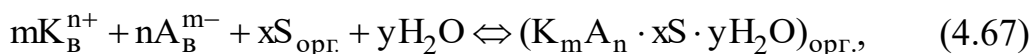
В органической фазе при отсутствии диссоциации активность растворенного вещества равна:

$$a_{орг.} = [K_m \cdot A_n]_{орг.} \cdot \gamma_{орг.}, \quad (4.65)$$

где $[K_m A_n]$ – мольная концентрация вещества в экстрагенте, а т.к. $K = a_{орг.}/a_{водн.}$, то в этом случае

$$K = \frac{[K_m \cdot A_n]_{орг.} \cdot \gamma_{орг.}}{[K^{n+}]_B^m \cdot [A^{m-}]_B^n \cdot \gamma_{\pm}^{n+m}}. \quad (4.66)$$

На практике чаще всего (кроме диссоциации вещества в водной фазе) экстракция растворителем (S) осложняется взаимодействием растворенного вещества с водой, т.е. в общем случае этот процесс может быть представлен реакцией гидрато-сольватобразования:



$$K = \frac{[K_m A_n \cdot xS \cdot yH_2O]_{орг.} \cdot \gamma_{сольв.}}{[K^{n+}]_B^m \cdot [A^{m-}]_B^n \cdot \gamma_{\pm}^{m+n} \cdot a_S^x \cdot a_{H_2O}^y}, \quad (4.68)$$

здесь a – термодинамические активности экстрагента и воды, $\gamma_{сольв.}$ – коэффициент активности гидратосольвата в фазе экстрагента

Это выражение справедливо при отсутствии диссоциации в органической фазе и при отсутствии комплексообразования в водном растворе.

Коэффициент распределения катиона равен (с учетом того, что в состав гидратосольвата входит «m» катионов « K^{n+} »):

$$\alpha_K = \frac{m[K_m A_n \cdot xS \cdot yH_2O]_{орг.}}{[K^{n+}]_{водн.}} \quad (4.69)$$

для аниона

$$\alpha_A = \frac{n[K_m A_n \cdot xS \cdot yH_2O]_{орг.}}{[A^{m-}]_{водн.}}. \quad (4.70)$$

Сочетая выражения для K и α_K , получим уравнение изотермы экстракции для катиона «K»:

$$\alpha_K = K_{распр} \frac{m[K^{n+}]_{\text{водн}}^{m-1} \cdot [A^{m-}]_{\text{водн}}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^y \cdot a_S^x \cdot \gamma_{\pm}^{m+n}}{\gamma_{\text{сольв.}}} . \quad (4.71)$$

Аналогичное уравнение может быть получено для коэффициента распределения аниона. Простой математический анализ этого уравнения показывает следующее. Из выражения для α следует, что при $m > 1$ коэффициент распределения в явной форме зависит от концентрации распределяющегося вещества в водной фазе и, кроме этого, увеличение n и m вызывает увеличение $\gamma_{\pm}$, что также увеличивает α . Зависит α и от концентрации собственных анионов.

α_K (или α_A) пропорциональны коэффициентам активностей ионов (катионов или анионов) в водной фазе, которые (γ) увеличиваются с увеличением концентрации посторонних солей, при этом уменьшается активность воды и увеличивается ($\gamma_{\pm}$).

Разбавление экстрагента инертным растворителем уменьшает коэффициент распределения вследствие уменьшения концентрации экстрагента.

4.5.2.3. Экстракция эфирами и кетонами

Эфиры и кетоны были исторически первыми органическими жидкостями, которые нашли применение в качестве экстрагентов в радиохимической практике при очистке урана и плутония. Способность нитрата уранила избирательно экстрагироваться диэтиловым эфиром была обнаружена более 150 лет назад. Избирательность извлечения урана (VI) из водных растворов нитратов показывают цифры: коэффициенты распределения нитратов Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и UO_2^{2+} относятся как $0,1 : 1 : 2 : 10^7$.

Специфичным оказалось и влияние природы аниона. Из всех известных солей уранила с неорганическими анионами свойством экстрагироваться эфиром из нейтральных водных растворов обладает только нитрат. Низкая температура кипения, легкая воспламеняемость делают эфир неудобным для использования в промышленных масштабах.

При взаимодействии нитрата уранила с эфирами или кетонами образуется комплекс $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2]$ (здесь L – молекула нейтрального лиганда), взаимодействие которого с окружающими его молекулами растворителя может носить различный характер. Для небольших по размерам лигандов с короткими алкильными цепями наиболее важны диполь-дипольные взаимодействия, водородная связь. Если алкильные

радикалы лиганда достаточно длинны, а связь уранил-иона с лигандами прочна, то комплексы $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2]$ будут растворимы не только в избытке растворителя, но и в таких инертных жидкостях, как бензол, CCl_4 и т.п. На примере эфирных систем отчетливо выявляется двойная роль гидратной воды в экстракционных процессах. При большом избытке воды в системе (иными словами, при ее высокой активности) она в состоянии вытеснить анионы из первой координационной сферы уранил-иона, а молекулы растворителя – из второй, образуя многослойную гидратную «шубу» вокруг катионов и анионов соли, которая препятствует переходу соли в фазу органического растворителя. При понижении активности воды до определенного предела появляются условия для образования нейтрального частично гидратированного комплекса уранила, который, сольватируясь, переходит в фазу органического растворителя. В этом случае гидратная вода играет положительную роль в процессе экстракции.

Смещения равновесия в сторону образования динитратного комплекса уранила и тем самым повышения его экстрагируемости можно добиться, увеличив концентрацию нитратных групп в водном растворе или понизив активность воды в системе (в соответствии с законом действующих масс из уравнения (4.71) изотермы экстракции). Это достигается применением *высаливателей* – веществ, содержащих одноименные анионы: нитраты одно-, двух- и трехвалентных металлов, которые сами в органическом растворителе практически не растворяются; это может быть и сама азотная кислота.

На высаливающую способность косвенное (опосредованное) влияние оказывает природа катиона высаливателя. На рис. 4.23 показано изменение коэффициентов распределения нитрата уранила между водой и диэтиловым эфиром в присутствии нитратов одновалентных катионов. Видно, что коэффициент распределения, близкий к нулю в отсутствие высаливателя, растет с увеличением концентрации последнего до очень больших величин. Это особенно ярко выражено в случае высаливателя нитрата лития. Установлено, что высаливающая способность растет по мере уменьшения радиуса катиона и увеличения его заряда, т.е. по мере увеличения ионного потенциала катиона высаливателя и вследствие этого – увеличения степени его гидратации.

На рис. 4.24 приведена зависимость коэффициента распределения уранила от радиуса двухвалентного катиона. В такой же последовательности уменьшается активность воды для изомолярных растворов этих нитратов, т.е. растет гидратация катиона. Это означает, что наряду с увеличением концентрации нитрат-ионов одной из основных причин действия высаливателя является связывание воды его катионами в

водном растворе за счет их гидратации, что приводит к уменьшению гидратации нитрата уранила. При экстракции из растворов, содержащих высаливатели, нитрат уранила в органическом слое имеет пониженную степень гидратации.

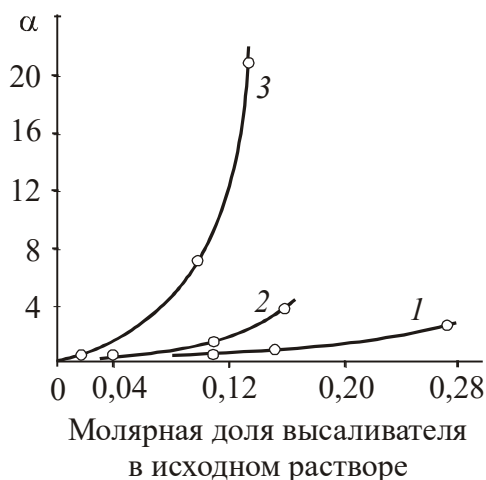


Рис. 4.23. Распределение нитрата уранила между диэтиловым эфиром и водными растворами в присутствии высаливателей: $[UO_2(NO_3)_2] \approx 0,001$ молярн. доли; 1 – NH_4NO_3 ; 2 – $NaNO_3$; 3 – $LiNO_3$

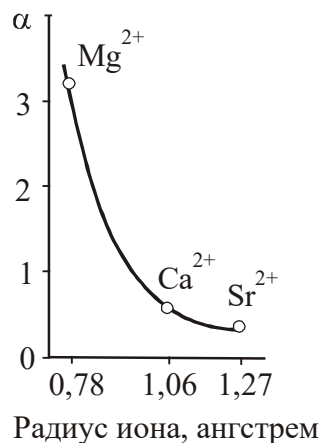
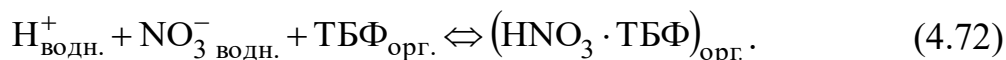


Рис. 4.24. Зависимость коэффициента распределения нитрата уранила между диэтиловым эфиром и водными растворами от радиуса катиона-высаливателя: $[UO_2(NO_3)_2] \approx 0,001$ молярн. доли; $[NO_3^+] = 0,325$ г-экв в 100 г раствора

Высаливатели обычно используют при экстракции малых количеств вещества. В присутствии высаливателя, имеющего постоянную концентрацию, и при низкой концентрации экстрагируемой соли ее коэффициент распределения не зависит от концентрации последней в широких пределах. Поэтому с успехом можно экстрагировать даже индикаторные количества вещества.

В качестве высаливающего агента нередко используют также азотную кислоту. Однако химизм действия азотной кислоты не сводится только к увеличению концентрации нитрат-ионов и уменьшению активности воды. Азотная кислота, особенно в присутствии других высаливателей, сама хорошо экстрагируется органическим растворителем:



В растворе молекулы кислоты так же, как и молекулы нитрата уранила, сольватируются определенным количеством молекул растворителя. Поэтому при совместном распределении нитрата уранила и кислоты и при высоких концентрациях последней могут возникать

такие условия, когда весь органический растворитель будет связан. В результате возникающей конкуренции соли и кислоты за растворитель может понизиться коэффициент распределения соли. Это явление хорошо иллюстрирует зависимость коэффициента распределения нитрата уранила от концентрации кислоты, приведенная на рис. 4.25. После возрастания коэффициента распределения, когда превалирует высаливающее и комплексобразующее действие кислоты, кривая

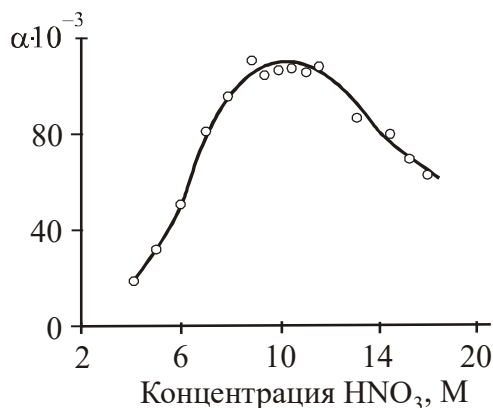


Рис. 4.25. Распределение нитрата уранила между азотнокислым раствором и *n*-дибутиловым эфиром

проходит через максимум и начинает снижаться в результате преобладания конкуренции за эфир. Высокая экстрагируемость и большая избирательность экстракции урана (VI) и некоторых других элементов эфирами и кетонами из нейтральных и слабокислых водных растворов присуща только их нитратам.

В общем случае в соответствии с уравнением изотермы экстракции коэффициент распределения α (экстрагируемость) нитрата уранила зависит и от его концентрации. Эта зависимость носит сложный характер, типичные формы кривых распределения приведены на рис. 4.26.

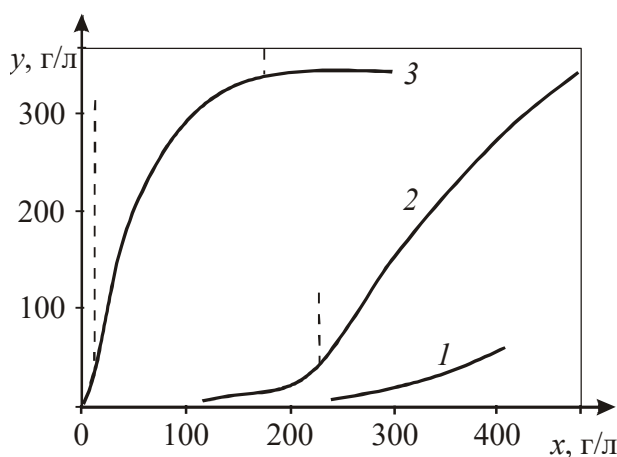


Рис. 4.26. Характерные участки кривых распределения (y и x — концентрации нитрата уранила в органической и водной фазах): 1 — диэтиловый эфир; 2 — диэтиловый эфир; 3 — ТБФ

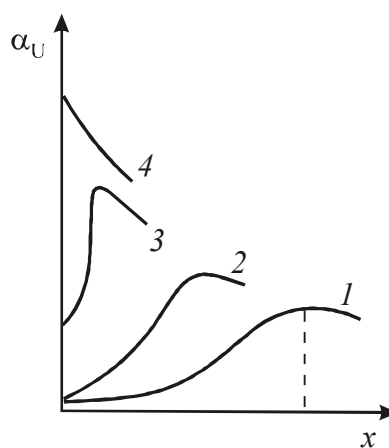


Рис. 4.27. Зависимость коэффициента распределения нитрата уранила от его концентрации в водной фазе: 1 — без высаливателя; 2–4 — увеличивающееся количество высаливателя

Видно, что кривая в зависимости от экстрагента может иметь три участка: начальный – вогнутый, средний – выпуклый, последний – пологий. Вогнутость первого участка есть следствие диссоциации в воде молекулы нитрата уранила на три иона с вытекающей отсюда зависимостью $y \approx x^2$. Переход к выпуклой части изотермы связан с резким возрастанием неидеальности раствора нитрата уранила в органической фазе по мере насыщения последней солью: $y \approx x^3 / \gamma_{\text{орг}}$. Для последнего участка характерно насыщение органической фазы солью уранила.

С формой равновесных кривых связана и зависимость коэффициента распределения уранилнитрата $\alpha = y/x$ от концентрации соли в водной фазе в присутствии высаливателя (рис. 4.27). Начальному вогнутому участку кривых соответствует рост коэффициента распределения при увеличении x . На втором участке рост α замедляется, третьему участку соответствует падение α по закону $1/x$. Появление максимумов связано с неидеальностью органической фазы: чем больше концентрация высаливателя, тем больше уранилнитрата перейдет в органическую фазу и тем раньше скажется неидеальность органической фазы. При достаточно высокой концентрации высаливателя вогнутый участок исчезает, одновременно исчезает и максимум на кривых коэффициентов распределения.

4.5.2.4. Экстракция фосфорорганическими экстрагентами

Трибутилфосфат является нейтральным экстрагентом. Но с другой стороны, он относится и к богатейшему классу фосфорорганических соединений, многие из которых проявляют и кислотные свойства. Эти соединения образуют целый класс кислых экстрагентов, их экстракционные свойства и применение будут рассмотрены ниже. Общие закономерности экстракционных процессов с применением нейтральных экстрагентов приведены выше. Поэтому здесь необходимо рассмотреть общую характеристику фосфорорганических экстрагентов.

Фосфорорганические соединения различного строения в настоящее время широко используют в экстракционных процессах. Высокие экстракционные свойства позволяют применять эти экстрагенты для решения самых разнообразных аналитических и технологических задач, возникающих, в частности, при переработке урановых руд или при выделении и разделении урана, плутония и извлечении ценных компонентов при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Фосфорорганические соединения являются производными простых оксокислот фосфора, в которых все или часть групп ОН или атомы

водорода в них замещены алкильными, арильными или алкоксильными радикалами.

В зависимости от полноты замещения ионов водорода и/или гидроксильных групп фосфорорганические соединения подразделяют на нейтральные и кислые. В свою очередь нейтральные фосфорорганические экстрагенты можно подразделить на моно- и бидентатные в зависимости от числа функциональных групп.

В монодентатных соединениях основной функциональной группой, обеспечивающей их экстракционную способность, является фосфорильная группа $\equiv\text{P}=\text{O}$. Бидентатные реагенты содержат две фосфорильные группы или одну фосфорильную и одну карбонильную группу. Кислые фосфорорганические соединения подразделяются на моно- и диалкил- (арил-) кислоты. В табл. 4.6 приведены основные типы фосфорорганических соединений, используемых в настоящее время в экстракционных процессах. Сравнение коэффициентов распределения для различных металлов указывает на влияние заместителей в молекуле экстрагента на экстракционную способность нейтральных фосфорорганических соединений, которая растет в ряду: фенилфосфаты < алкилфосфаты < фосфонаты < фосфинаты < фосфиноксиды. Этот порядок устойчивости комплексных соединений обусловлен изменением электронной плотности на фосфорильном атоме кислорода.

Другие нейтральные фосфорорганические соединения (особенно фосфиноксиды) являются еще более эффективными экстрагентами, благодаря чему их можно использовать для экстракции не только из азотнокислых растворов.

Экстракцию с помощью фосфорорганических соединений обычно проводят их растворами в инертных по отношению к экстрагенту и водной фазе органических растворителях («керосин», бензол, CCl_4 и др.). Это обусловлено необходимостью успешного разделения фаз после экстракции, т.е. для обеспечения существенного различия плотностей водной и органической фаз, а также их вязкостей. Растворители должны удовлетворять требованиям: $t_{\text{кип.}} > 170\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{всп.}} > 40\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho \sim 0,8\text{ г/см}^3$. Например, чистый ТБФ редко используют, так как его плотность близка к плотности воды, что затрудняет расслаивание. Концентрация ТБФ в растворителе обычно составляет 20–40 %.

В некоторых случаях при экстракции металлов с помощью ТБФ и других экстрагентов может происходить расслаивание самой органической фазы. Более тяжелая органическая фаза содержит практически весь извлекаемый элемент и выделяется вследствие ограниченной растворимости образовавшегося комплексного соединения в разбавителе. Замена разбавителей, например алифатических углеводородов

ароматическими, или добавление высокомолекулярных спиртов устраняет это явление.

Таблица 4.6

Типы фосфорорганических соединений, применяемых в экстракции

Соединение	Формула*
Нейтральные моодентатные	
Фосфаты	$(RO)_3P=O$
Фосфонаты	$(RO)_2RP\ O$
Фосфинаты	$(RO)R_2P=O$
Фосфиноксиды	$R_3P=O$
Кислые	
Диалкилфосфорные кислоты	$(RO)_2P\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$
Алкилфосфорные кислоты	$(RO)P\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow (OH)_2 \end{smallmatrix}$
Диалкилфосфоновые кислоты	$(RO)RP\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$
Алкилфосфоновые кислоты	$(R)P\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow (OH)_2 \end{smallmatrix}$
Диалкилфосфиновые кислоты	$R_2P\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$
Нейтральные бидентатные	
Тетраалкилметилендифосфонат	$(RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-(OR)_2$
Диалкил - N, N- диалкилкарбамилфосфонат	$(RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R)_2$
Диалкил - N, N- диалкилкарбамил-метиленфосфонат	$(RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R)_2$

*R – алкильный или арильный радикал

Для большинства фосфорорганических экстрагентов характерно наличие высокого дипольного момента молекулы ($\mu = 3,57$ для ТБФ). Значительная электронодонорность фосфорильного атома кислорода объясняет большую склонность фосфорорганических соединений координироваться к катионам металлов с образованием экстрагирующихся соединений. Таким образом, молекулы нейтральных фосфорорганических соединений являются сильными электроно-донорами, способными полностью вытеснять воду из координационной сферы иона металла, поэтому в состав экстрагируемых комплексных соединений в противоположность соединениям с эфирами и кетонами не входит вода.

4.5.2.5. Экстракция трибутилфосфатом

Трибутилфосфат (полное название – трибутиловый эфир фосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$, сокращенное – ТБФ) является нейтральным экстрагентом. Он относится к богатейшему классу фосфорорганических соединений, многие из которых проявляют и кислотные свойства. Общая характеристика этих экстрагентов приведена выше; важнейшие свойства ТБФ приведены в табл. 4.7.

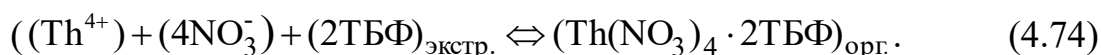
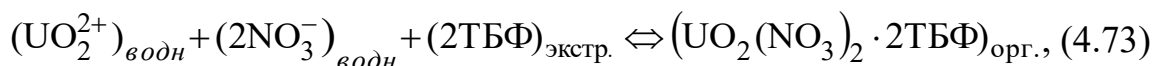
Таблица 4.7

Свойства ТБФ

Свойство		Значение
Молекулярная масса, г • моль		226,32
Цвет		бесцветный
Плотность ρ , г/см ³		0,973
Температура плавления, °С		–80
Температура кипения, °С		289
Температура вспышки, °С		146
Динамический коэффициент вязкости μ , сантипуаз		0,332
Растворимость в воде при 25 °С, г/л		0,39
Растворимость в воде при 95 °С, г/л		64
Структурная формула	$ \begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O \diagdown P=O \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O \diagup O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array} $	

Трибутилфосфат является наиболее известным, широко изученным и часто применяемым в радиохимической практике, в технологии редких и рассеянных элементов представителем нейтральных фосфорорганических экстрагентов. ТБФ – сравнительно трудно-летучая бесцветная жидкость с высокой температурой плавления. Он достаточно устойчив к воздействию радиации; является хорошим экстрагентом для нитратов четырехвалентных церия, циркония тория, плутония, урана и во многих случаях может применяться без высаливателей. ТБФ обладает высокой селективностью по отношению к многозарядным катионам типа Me^{4+} и оксокатионам MeO_2^{2+} , меньшей – к Me^{3+} и практически не экстрагирует катионы Me^{2+} и Me^{+} .

В качестве примера рассмотрим распределение хорошо экстрагируемых азотнокислых солей уранила и тория между водой и ТБФ:



Смещение равновесия двух последних реакций сильно зависит от концентрации высаливателей. При концентрации HNO_3 в водной фазе, равной 1,0 М, высаливающая способность нитратов металлов (3,0 М) по отношению к U (VI) при экстракции ТБФ понижается в порядке:



С нитратами Me^{3+} образуются сольваты типа $Me(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$. Таким образом, взаимодействие здесь происходит по сольватному механизму.

Примером экстракции по гидрато-сольватному механизму служит образование $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 2(C_2H_5)_2O$ при экстракции $UO_2(NO_3)_2$ диэтиловым эфиром.

Константы равновесия экстракции для урана и тория соответственно равны:

$$K_{UO_2^{2+}} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ]_{орг.}}{[UO_2^{2+}]_{вод.} \cdot [NO_3^-]_{вод.}^2 \cdot [ТБФ]_{орг.}^2} \cdot \frac{\gamma_{сольв.}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\varepsilon}^2}, \quad (4.75)$$

$$K_{Th} = \frac{[Th(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]_{орг.}}{[Th^{4+}]_{вод.} \cdot [NO_3^-]_{вод.}^4 \cdot [ТБФ]_{орг.}^2} \cdot \frac{\gamma_{сольв.}}{\gamma_{\pm}^5 \cdot \gamma_{\varepsilon}^2}, \quad (4.76)$$

Отсюда коэффициенты распределения равны:

$$\alpha_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_{\text{орг.}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{вод.}}} = K_U \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{вод.}}^2 \cdot [\text{ТБФ}]_{\text{орг.}}^2 \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}{\gamma_{\text{сольв.}}}, \quad (4.77)$$

$$\alpha_{\text{Th}} = K_{\text{Th}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{водн.}}^4 \cdot [\text{ТБФ}]_{\text{орг.}}^2 \cdot \frac{\gamma_{\pm}^5 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}{\gamma_{\text{сольв.}}}. \quad (4.78)$$

Влияние различных факторов на экстракцию трибутилфосфатом

Влияние большинства факторов, влияющих на процесс экстракции нейтральными экстрагентами (природа экстрагента, концентрация распределяющегося вещества, кислотность, избирательность, высаливание), описано в разделе 4.5.2.3. Анализ последних уравнений позволяет выяснить влияние на экстракцию урана и тория трибутилфосфатом ряда других факторов наряду с указанными выше.

1. *Одновременное влияние кислотности и комплексообразования* наглядно прослеживается на примере экстракции U(VI), Pu(IV), Th(IV) и Am(III). На рис. 4.28 приведены зависимости коэффициентов распределения указанных элементов от концентрации азотной кислоты при экстракции ТБФ.

Высаливающее действие HNO_3 проявляется до ее концентрации 1,5 М. Вследствие значительной экстрагируемости самой кислоты дальнейшее увеличение ее концентрации в водном растворе приводит

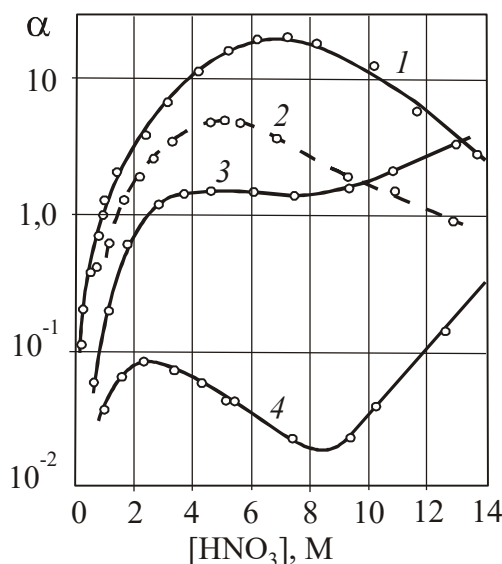


Рис. 4.28. Зависимость коэффициента распределения U(IV), Th(IV), Pu(IV), Am(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе (при 25°C; разбавитель — керосин): 1 — $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$; 19 %-ный ТБФ; 2 — $\text{U}(\text{NO}_3)_4$; 4,8 %-ный ТБФ; 3 — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; 19 %-ный ТБФ; 4 — $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$; 4,8 %-ный ТБФ

к уменьшению коэффициентов распределения из-за уменьшения концентрации свободного экстрагента. Аналогичные зависимости имеют место и для других нейтральных фосфорорганических экстрагентов. Уменьшение α , как указывалось выше, происходит вследствие конкурирующего процесса экстракции самой кислоты. Увеличение коэффициентов распределения при высоких концентрациях азотной кислоты связано с образованием комплексов типа $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{ТБФ} \cdot m\text{HNO}_3$. Аналогичный характер распределения имеют иттрий, скандий и трехвалентные лантаноиды (РЗЭ); коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции ТБФ растут с увеличением порядкового номера, т.е. с уменьшением ионных радиусов лантаноидов.

Экстракция нейтральными фосфорорганическими соединениями проводится из кислых растворов, при этом различные кислоты также реагируют с экстрагентом и извлекаются в органическую фазу. Коэффициенты распределения кислот при экстракции ТБФ из разбавленных водных растворов уменьшается в ряду:



2. Влияние природы посторонних анионов. В большинстве случаев посторонние анионы уменьшают коэффициенты распределения (рис. 4.29). Здесь нитрат-ион является высаливателем, поэтому происходит увеличение извлечения. Снижение степени извлечения урана остальными анионами связано исключительно с комплексообразующим действием посторонних анионов по отношению к распределяемому веществу. Из рис. 4.29 наглядно видно, что степень уменьшения коэффициента распределения весьма существенно зависит от природы постороннего аниона (кроме его концентрации), т.е. от его комплексообразующей способности: чем прочнее комплекс аниона с UO_2^{2+} в водной фазе, тем меньше α_{U} .

Таким образом, по этим зависимостям можно сравнивать комплексообразующую способность анионов по отношению к уранилу

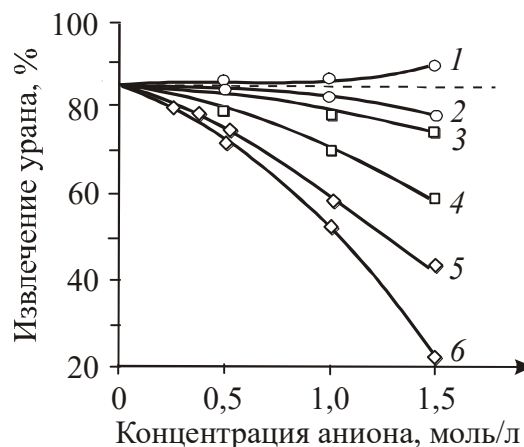


Рис. 4.29. Влияние природы и концентрации анионов на степень извлечения уранил-нитрата:
 1 — NO_3^- ; 2 — Cl^- ; 3 — $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 4 — F^- ;
 5 — SO_4^{2-} ; 6 — PO_4^{3-}

в порядке убывания: фосфат > сульфат > фторид > оксалат > хлорид.

Применение ТБФ при переработке ОЯТ

Выше было указано, что важнейшими задачами радиохимической переработки облученного (отработавшего) ядерного топлива (ОЯТ) являются: извлечение плутония для создания ядерного оружия, для получения смешанных уран-плутониевого или торий-плутониевого топлив для энергетических реакторов на быстрых нейтронах; извлечение урана с целью возвращения его в ядерный топливный цикл с возможным дообогащением по урану-235 (при этом предусматривается высокая степень их очистки от «осколочной» активности); выделение, концентрирование продуктов деления (ПД, «осколков») и выделение отдельных ценных радиоактивных изотопов.

После растворения ОЯТ (как правило, в азотной кислоте) в водных растворах находятся уран, плутоний и продукты деления ПД (их приблизительный состав приведен на рис. 2.5). В настоящее время основным способом переработки ОЯТ является водно-экстракционный с применением ТБФ.

На основе различия в коэффициентах распределения U, Pu и продуктов деления разработаны технологические схемы разделения этих веществ с большими коэффициентами очистки от «осколочной» радиоактивности с применением ТБФ.

Устойчивыми ионными формами в водных растворах для урана являются UO_2^{2+} , U^{4+} ; для плутония – PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , Pu^{3+} . Плутонил- и уранил-ионы в экстракционном отношении сходны между собой. Условия, способствующие образованию в водном растворе нитратных комплексов уранила и плутонила, аналогичны. Плутоний (IV) также хорошо экстрагируется в форме нейтрального комплекса $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$. Однако экстракция плутония (IV) может удовлетворительно протекать только из достаточно кислых растворов ($\text{pH} = 1$), т.к. он гораздо сильнее подвергается гидролизу, чем Pu (VI). В противоположность нитратам плутония высших валентностей, нитрат плутония (III) экстрагируется органическими растворителями очень слабо и в этом отношении напоминает нитраты Р.З.Э. Коэффициенты распределения нитратов уранила, плутония и продуктов деления приведены в табл. 4.8.

Разделение сводится к следующим операциям: перед экстракцией плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния. При этом применяются «мягкие» восстановители (SO_2 , гидразин, гидроксилламин и др.), которые восстанавливают плутоний, но не изменяют степень окисления урана. В процессе экстракции уран переходит в органи-

ческий растворитель, а плутоний и ПД остаются в водной фазе. Затем производится окисление плутония до шестивалентного состояния (окислителем обычно служит дихромат натрия или калия) и вновь проводится экстракция, при этом плутоний переходит в органическую фазу.

Возможен и обратный порядок, т.е. вначале экстрагируются вместе уран и плутоний в шестивалентном состоянии, а затем производится восстановительная реэкстракция плутония. При экстракции плутония всегда возможны некоторые потери из-за его радиационного восстановления и механических захватов в виде эмульсий.

Таблица 4.8

Коэффициенты распределения нитратов уранила, плутония и продуктов деления при экстракции трибутифосфатом при температуре 20–25 °С*

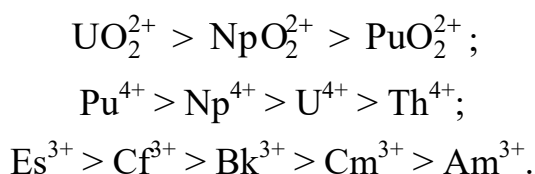
Металл	Молярность	Коэффициент распределения		
		I	II	III
UO_2^{2+}	$10^{-2} - 10^{-3}$	5	30	очень высокий
PuO_2^{2+}	$10^{-2} - 10^{-3}$	0,7	3	то же
Pu (IV)	$10^{-2} - 10^{-3}$	1,3	20	то же
Zr (IV)	следы	0,01	1	1***
RuNO как тринитрат	$10^{-2} - 10^{-3}$	10	0,01	очень высокий
Ce (IV)	следы	0,01	0,2	—
Pu (III)	$10^{-2} - 10^{-3}$	0,015	0,01	—
Ce (III)**	следы	0,04	0,02	10
Y (III)	следы	0,01	0,02	—
Nb (V)	следы	0,01	0,01	—

* Органическая фаза: 20% раствор ТБФ в углеводородах, водная равновесная фаза I – 1 М, II – 6 М HNO_3 , III – 0,1 М HNO_3 , 6 М NaNO_3 .

** Для Ce (III) данные относятся к 50%-ному раствору ТБФ.

*** Относится к водной фазе с 1 М HNO_3 , 5 М NaNO_3 .

При экстракционной переработке азотнокислых растворов ОЯТ с помощью ТБФ коэффициенты распределения ионов актиноидов можно расположить в следующие ряды:



Химизм экстракции нитратов других элементов во многом сходен с экстракцией урана и плутония. Наиболее экстрагируемыми являются те, которые легко образуют нейтральные комплексы. По экстрагируемости химические элементы можно расположить в ряд: (шести- и четырехвалентные уран и плутоний, цирконий, нитрозилрутений) > (плутоний (III), трехвалентные редкоземельные металлы, ниобий (V)) > (цезий, стронций, барий и другие элементы).

Большинство известных методов оказываются малоэффективными при разделении близких по свойствам элементов. Такие классические проблемы неорганической химии, как разделение редкоземельных элементов и разделение актиноидов, еще нельзя считать решенными. В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные, в частности, на создание экстракционных методов разделения этих металлов. Совершенно аналогичную и очень важную задачу представляет собой и разделение трехвалентных транс-плутониевых элементов. При решении этих задач, как правило, возникает необходимость в разделении упомянутых групп элементов, так как при ядерном синтезе трансурановых элементов образуются и редкоземельные элементы; присутствуют они и в облученном ядерном топливе.

На рис. 4.30 приведена зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов от концентрации азотной кислоты при экстракции неразбавленным трибутилфосфатом. На основании полученных данных был разработан метод выделения прометия-147 (искусственный элемент) и европия-155 из смеси продуктов деления. При концентрации азотной кислоты 14 М коэффициенты распределения прометия и европия равны 2 и 9,5 соответственно, а коэффициент разделения пары прометий–европий около 4. Церий (IV) удобно отделять от других редкоземельных элементов путем его

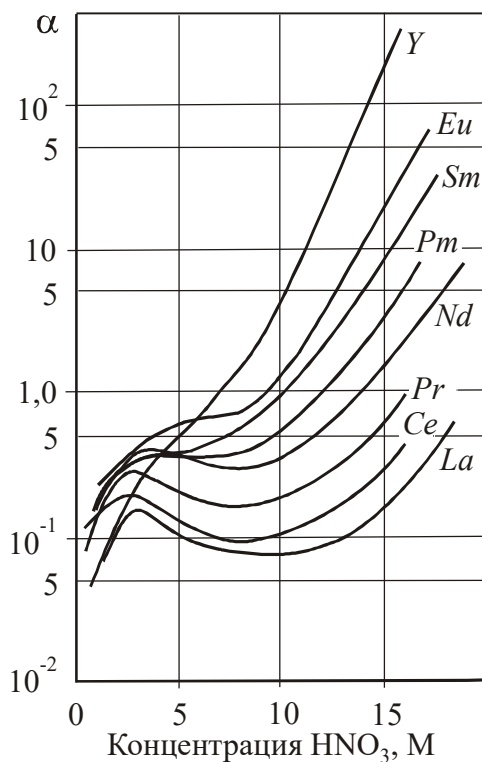


Рис. 4.30. Зависимость коэффициента распределения РЗЭ от концентрации HNO_3 в водной фазе. Экстракция 100%-ным ТБФ

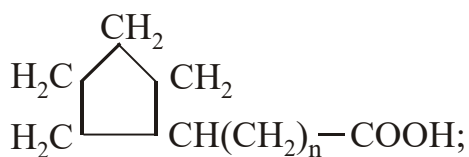
экстракции из 3–5 М растворов, т.е. в условиях минимального извлечения трех-валентных элементов.

Нейтральные фосфорорганические соединения часто используют в комбинации с кислыми реагентами типа алкилфосфорных кислот или теноилтрифторацетона. Такие комбинации экстрагентов приводят к очень сильному возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с суммой коэффициентов распределения, получаемых при использовании индивидуальных реагентов. Этот эффект, получивший название синергетного (синергетического), более подробно будет рассмотрен ниже.

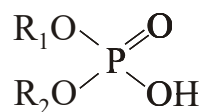
4.5.3. Экстракция органическими кислотами и их солями (экстракция жидкими катионитами)

Наряду с нейтральными экстрагентами широкое распространение получили кислые органические соединения. К этой группе процессов относится экстракция катионов металлов органическими кислотами и их солями и кислыми хелатообразующими реагентами. *Механизм экстракции кислыми экстрагентами состоит в обмене экстрагируемого катиона металла на катион экстрагента, происходящем на границе раздела фаз (межфазный ионный обмен) или в образовании сольватов по донорно-акцепторному механизму.*

Распространенными катионообменными экстрагентами («жидкими катионообменниками») являются кислоты жирного ряда и их соли $\text{RCOOH}(\text{Na})$ с числом углеродных атомов в цепочке радикала от 7 до 9, нафтеновые кислоты и их соли, а также алкилфосфорные кислоты например, ди-2-этил-гексил-фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и ди-2-бутил-гексил-фосфорная кислота (Д2БГФК):



нафтеновые кислоты



алкилфосфорные кислоты

Практически для всех кислых экстрагентов обязательно применение органического разбавителя для экстрагентов и реагентов, а также для растворения образующихся в процессе экстракции солей. Распределение обуславливается химической реакцией катионного обмена с образованием солей, состоящих из экстрагируемого катиона и аниона экстрагента, нерастворимых в воде, но растворимых в органи-

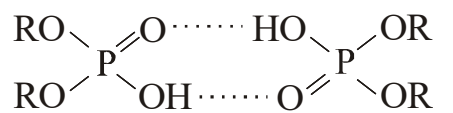
ческих растворителях. Таким образом, этот тип распределения, обусловленный химическими взаимодействиями, характеризуется тем, что здесь фактически происходит экстракция катионов, поэтому такие экстрагенты часто называют жидкими катионитами, т.е. происходит своего рода катионный обмен в жидкой фазе.

4.5.3.1. Экстракция фосфорорганическими кислотами

К этому типу экстрагентов относятся кислые фосфорорганические соединения – одноосновные или двухосновные кислоты, в их состав входят соответственно группы:



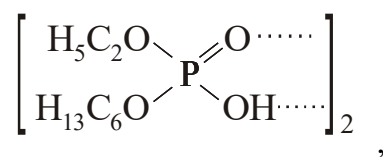
В неполярных органических растворителях эти соединения полимеризованы (димеризованы). Устойчивость димеров обусловлена водородными связями (показаны точками) в структуре типа



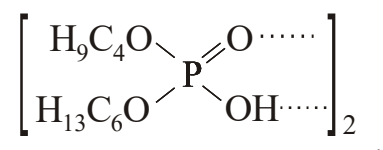
Константа их димеризации (в большинстве неполярных растворителей) составляет около 10^6 , т.е. образуются очень прочные димеры. Поэтому общую формулу можно записать в виде (H_2R_2) . Полимеризация двухосновных кислот изучена недостаточно.

На практике наибольшее применение получили два кислых экстрагента:

Д2ЭГФК (ди-2-этил-гесил-фосфорная кислота):



Д2БГФК (ди-2-бутил-гексил-фосфорная кислота):



Диссоциируют эти кислоты (димеры) по 1-ой ступени:

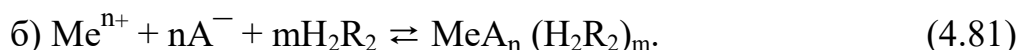
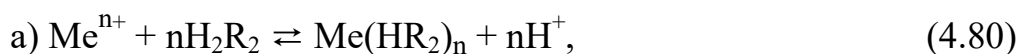


т.е. повышение кислотности в соответствии с принципом Ле-Шателье смещает равновесие влево (подавляется диссоциация кислоты).

Кислые фосфорорганические экстрагенты в разбавителях экстрагируют уран и другие металлы, как правило, по механизму обмена катионов с образованием химической связи и осуществляется путем замещения водорода кислоты катионом экстрагируемого металла. Поскольку фосфорильная группа кислоты $\equiv\text{P}=\text{O}$ полярна и кислород является донором электронов, возможно дополнительное присоединение (сольватация) молекулы кислоты к катиону до максимального координационного числа катиона (обычно равного 6).

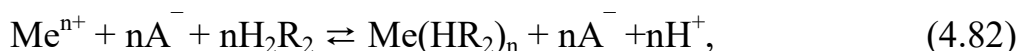
Однако возможен и другой механизм, заключающийся в присоединении кислого экстрагента к атому металла путем донорно-акцепторной связи с атомом кислорода фосфорильной группы. В этом случае процесс подобен экстракции нейтральными фосфорорганическими соединениями по механизму присоединения.

В зависимости от pH экстракция может протекать по этим двум механизмам:



Преобладание того или иного механизма зависит от условий экстракции, от природы катиона металла и применяемого разбавителя. Чаще всего при экстракции одновременно наблюдается замещение ионов водорода и донорно-акцепторная координация. Таким образом, анион фосфорорганической кислоты может занимать одно или два места в координационной сфере атома металла.

При избытке экстрагента и низкой кислотности в водной фазе реакция экстракции с помощью одноосновных кислот (механизм а)) описывается уравнением:



Константа равновесия (константа экстракции) этого процесса равна:

$$K = \frac{[\text{Me}(\text{HR}_2)_n] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{H}_2\text{R}_2]^n}. \quad (4.83)$$

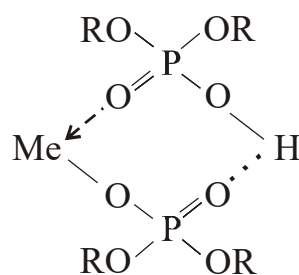
Поскольку

$$\alpha = \frac{[\text{Me}(\text{HR}_2)_n]}{[\text{Me}^{n+}]}, \quad (4.84)$$

то взаимосвязь между α и K следующая:

$$\alpha = K \frac{[\text{H}_2\text{R}_2]^n}{[\text{H}]^n}, \quad K = \alpha \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}_2\text{R}_2]^n}. \quad (4.85)$$

В образующемся соединении половина лабильных атомов водорода кислоты замещена металлом. При этом образуется хелатная структура с одной водородной связью:



Для иттрия, скандия, актиния и трехвалентных редкоземельных и актиноидных элементов, тория, экстрагируемых растворами ди-2-этилгексил-фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), $n = 3$. При экстракции уранила растворами Д2БГФК и Д2ЭГФК $n = 2$.

При повышенной кислотности происходит образование сольвата по указанному выше координационному механизму б), уравнение 4.81, аналогичному экстракции нейтральными экстрагентами:



$$K = \alpha \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{R}_2]^m \cdot [\text{A}^-]^n}, \quad \alpha = K \cdot [\text{H}_2\text{R}_2]^m \cdot [\text{A}^-]^n. \quad (4.87)$$

Видно, что экстрагируемость зависит от концентрации экстрагента (в степенной зависимости) и от концентрации одноименного аниона, являющегося в данном случае высаливателем

Химия экстракции урана (VI) зависит от условий проведения процесса, особенно от кислотности. Зависимость коэффициента распределения урана от концентрации HNO_3 показана на рис. 4.31. На рис. 4.31 а) приведены реальные зависимости α от концентрации кислоты и от концентрации экстрагента, а на рис. 4.31 б) показана типичная зависимость $\alpha = f(C_{\text{HNO}_3})$.

В области I – при малой кислотности – уранил экстрагируется по

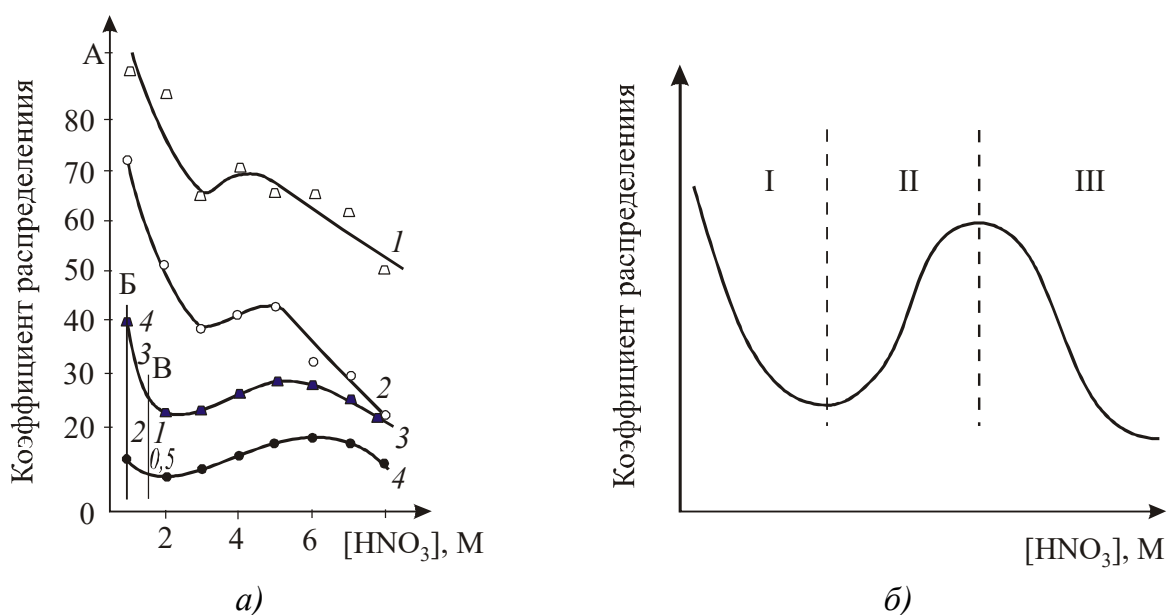
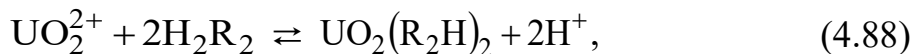
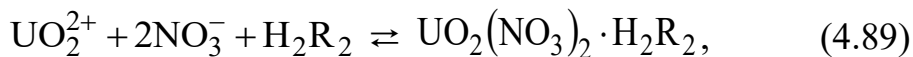


Рис. 4.31. Зависимость коэффициента распределения урана от концентрации азотной кислоты: а) в водной фазе при различных концентрациях Д2ЭГФК: 1 – 5% Д2ЭГФК; 2 – 2,5% Д2ЭГФК (ордината А); 3 – 1,0% Д2ЭГФК (ордината В); 4 – 0,5% Д2ЭГФК (ордината В); б) типичная форма зависимости коэффициента распределения при экстракции кислыми экстрагентами

катионообменному механизму:



при этом спад объясняется сдвигом равновесия влево при увеличении $[\text{H}^+]$. В области II при дальнейшем увеличении концентрации азотной кислоты подавляется диссоциация фосфорорганической кислоты и она начинает проявлять свойства нейтральных фосфорорганических соединений, что приводит к росту коэффициента распределения урана. Здесь уран экстрагируется по механизму сольватации, а азотная кислота является высаливателем:



$$\alpha = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{\text{орг.}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{водн.}}}, \quad (4.90)$$

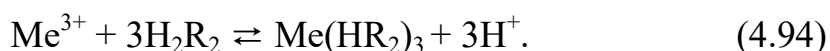
$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{R}_2]_{\text{орг.}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{водн.}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{водн.}}^2 \cdot [\text{H}_2\text{R}_2]_{\text{орг.}}}, \quad (4.91)$$

$$K = \frac{\alpha}{[\text{NO}_3^-]_{\text{водн.}}^2 \cdot [\text{H}_2\text{R}_2]_{\text{орг.}}}, \quad (4.92)$$

$$\alpha = K \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{водн.}}^2 \cdot [\text{H}_2\text{R}_2]_{\text{орг.}}. \quad (4.93)$$

В области III уменьшение коэффициента распределения урана объясняется также, как и в случае экстракции нейтральными фосфор-органическими соединениями: конкуренцией азотной кислоты за экстрагент, т.е. здесь наряду с ураном экстрагируется сама HNO_3 .

Достаточно полно изучена *экстракция кислыми экстрагентами трехвалентных актиноидных и редкоземельных элементов*. Коэффициенты их распределения уменьшаются с ростом концентрации азотной кислоты. Реакция протекает по уравнению:



Редкоземельные элементы экстрагируются намного лучше, чем трехвалентные трансплутониевые элементы. Эта разница используется для группового разделения этих элементов при экстракции растворами Д2ЭГФК из концентрированных растворов LiCl в присутствии HCl . В этих условиях извлекались преимущественно редкоземельные элементы. Экстракцией 1 М раствором Д2ЭГФК можно разделить легкие (Am, Cm) и тяжелые (Bk, Cf, Es, Fm) трансплутониевые элементы. Экстракция трансплутониевых элементов с помощью экстрагентов этого типа существенно зависит от природы органического разбавителя.

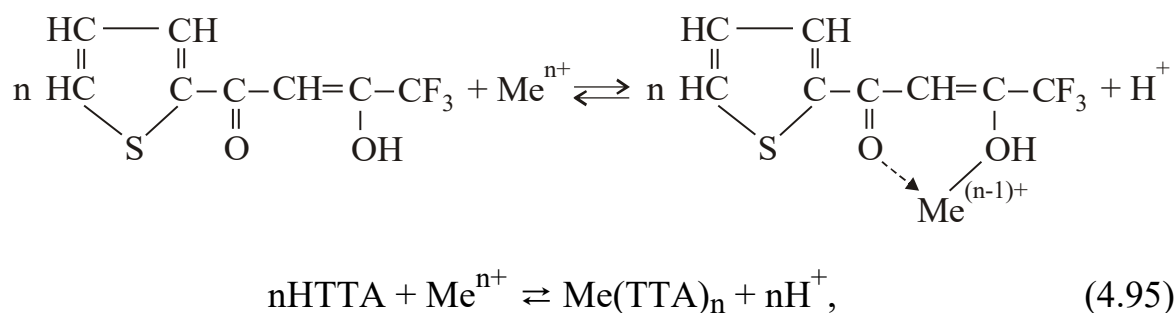
В экстракционных процессах с использованием фосфорорганических реагентов одной из важных задач является извлечение экстрагируемого металла из органической фазы. В случае экстракции кислыми фосфорорганическими реагентами наряду с образованием комплексных анионов образованию экстрагирующихся соединений также препятствует увеличение концентрации ионов водорода в водном растворе. Для реэкстракции можно использовать и понижение эффективности экстрагента, например, путем его разбавления какими-либо реагентами, способными с ним взаимодействовать.

В некоторых случаях реэкстракция позволяет увеличить и коэффициенты разделения. На практике увеличение разделения при реэкстракции осуществляется промывкой органической фазы водными растворами, содержащими либо селективные комплексообразующие реагенты, либо кислоту. В последнем случае промывка органической фазы водными растворами с повышающейся кислотностью приводит к

последовательному вымыванию ионов металлов. Иногда реэкстракцию проводят водным раствором, содержащим ионы, способные образовывать выпадающие в осадок труднорастворимые соединения с одним или несколькими катионами металлов.

4.5.3.2. Экстракция кислыми реагентами, растворимыми в воде

Наряду с собственно экстрагентами (т.е. растворителями, не смешивающимися с водой) на практике используют экстрагенты, растворимые в воде, но образующиеся экстракты, не растворимые в воде. В качестве таких реагентов обычно применяются комплексообразователи, образующие с экстрагируемыми катионами внутрикомплексные соли, не растворимые в воде. Поэтому метод называют экстракцией, основанной на потере сродства к воде. Для растворения образующейся соли и образования собственной несмешивающейся с водой фазы обязательно нужен инертный растворитель, в качестве которого чаще всего служат хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др. Здесь характерной является реакция с энольной формой теноилтрифторацетона (НТТА). Он является одним из наиболее эффективных типичных представителей этого типа экстрагентов и широко используется, особенно в аналитической практике актиноидов. Реакция взаимодействия НТТА с катионом Me^{n+} описывается схемой (4.95):



т.е. происходит обмен протона на катион металла, при этом образуется дополнительная внутрикомплексная связь. Константа устойчивости комплекса может быть определена по выражению:

$$K = \frac{[Me(\text{TTA})_n] \cdot [H^+]^n}{[Me^{n+}] \cdot [\text{HTTA}]^n}. \quad (4.96)$$

Отсюда коэффициент распределения равен:

$$\alpha = K \frac{[\text{НТТА}]^n}{[\text{H}^+]^n}, \quad (4.97)$$

т.е. α зависит от константы устойчивости комплекса и от кислотности раствора. Очевидно, что увеличение кислотности сдвигает равновесие реакции влево. Следует учитывать, что здесь наряду с собственно химической связью $\text{Me}-\text{O}$ происходит образование внутрикомплексной (координационной), т.е. донорно-акцепторной связи (на схеме 4.92 показана пунктирной линией со стрелкой) за счет неподеленной пары электронов другого атома кислорода и свободной орбитали катиона Me^{n+} . По этим причинам образуются очень прочные комплексы. Из уравнения 4.92 следует, что чем выше заряд катиона, тем прочнее образующаяся комплексная связь, тем больше избирательность.

На зависимости коэффициента распределения от рН водной фазы основано разделение металлов экстракцией теноилтрифторацетоном (НТТА) и другими кислотами, так как для каждого металла максимальное извлечение лежит в определенных значениях рН. Кривые извлечения для некоторых катионов с помощью НТТА показаны на рис. 4.32. Видно, что изменяя кислотность водного раствора, можно повысить избирательность процесса экстракции различных ионов и добиться полного разделения многих металлов.

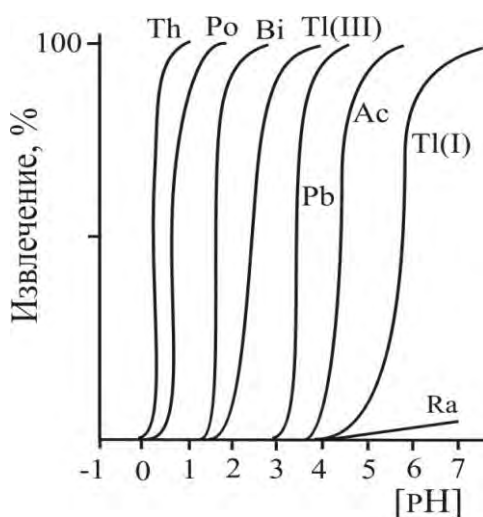
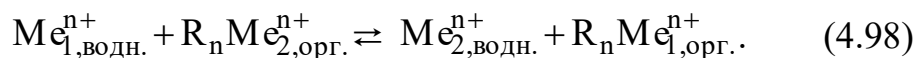


Рис. 4.32. Влияние рН раствора на степень извлечения радиоактивных изотопов НТТА в бензоле

Подобный механизм экстракции наблюдается при использовании алифатических монокарбоновых (жирных) кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n \geq 5$) и их солей. Отличие состоит только в том, что они могут применяться

без разбавителей, т.к. сами являются растворителями образующихся солей, и в виде солей. Применение солей этих кислот называют обменной экстракцией катионов:



Константа экстракции (обмена) зависит от природы обменивающихся металлов: более основной металл при экстракции остается в водной фазе, более кислый накапливается в органической.

4.5.3.3. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов

Синергетный эффект – это резкое увеличение коэффициента распределения одного из экстрагирующихся ионов, при этом для других ионов он не увеличивается или даже уменьшается.

При использовании смеси двух экстрагентов в ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности экстракции. Эти отклонения могут быть положительными (синергетный эффект) и отрицательными (антисинергетный эффект). Явление синергизма, открытое в 1957 г., нашло использование в технологии. Синергизм наблюдается во многих экстракционных системах и обусловлен химическими взаимодействиями в органической фазе.

Эффект смешения экстрагентов (ЭС) равен:

$$ЭС = \alpha_{\text{эксп.}} / \alpha_{\text{расч.}}, \quad (4.99)$$

где $\alpha_{\text{эксп.}}$, $\alpha_{\text{расч.}}$ – найденный экспериментально и вычисленный (из предположения аддитивности) коэффициенты распределения.

Если $ЭС = 1$, синергетный (или антисинергетный) эффект отсутствует; при $ЭС > 1$ имеет место синергетный эффект, при $ЭС < 1$ – антисинергетный эффект.

Для системы из смеси экстрагентов $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ расчет $\alpha_{\text{расч.}} \equiv \alpha_{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2}$ можно проводить по формуле:

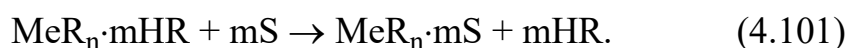
$$\alpha_{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2} = \alpha_{\mathcal{E}_1} (1 - x_2)^{q_1} + \alpha_{\mathcal{E}_2} x_2^{q_2}, \quad (4.100)$$

где x_2 – мольная доля второго экстрагента; q_1 и q_2 – сольватные числа для экстрагентов $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$.

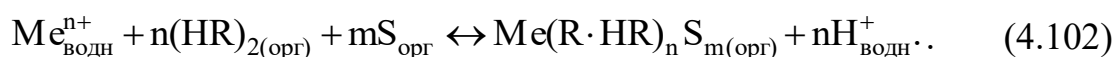
Синергетные эффекты наблюдаются при следующих сочетаниях экстрагентов: 1) – солеобразующий (органические кислоты, амины) и нейтральный (ТБФ, кетоны) экстрагенты, 2) – смесь двух нейтральных экстрагентов, 3) – смесь катионообменного и анионообменного экстрагентов, 4) – смесь хелатного и нейтрального экстрагентов.

Химическая природа явления синергизма еще не вполне ясна, и, в частности, неясна роль воды и вида разбавителя. Например, не всегда понятно, координируется нейтральный реагент непосредственно к атому металла или же присоединяется посредством образования водородной связи с кислым реагентом.

Рассмотрим в качестве примера лишь некоторые случаи синергизма. В системах катионообменный экстрагент (кислота HR) – нейтральный экстрагент (S) синергизм может быть обусловлен замещением сольватно связанных молекул HR молекулами S:



Выделение молекул свободного кислого экстрагента HR, который обычно экстрагирует лучше, чем нейтральный, вызывает дополнительную экстракцию металла, что приводит к возрастанию коэффициента распределения. Кроме того, синергизм в системе органическая кислота–нейтральный экстрагент объясняется возможностью дополнительного присоединения нейтрального экстрагента по реакции



В этом случае вследствие повышения координационного числа и образования более крупной молекулы возрастает коэффициент распределения.

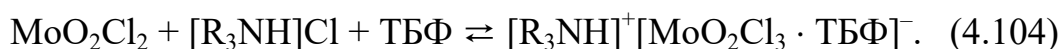
В других случаях синергизм в рассматриваемой системе объясняется вытеснением сольватно связанной воды молекулами нейтрального экстрагента:



что приводит к образованию лучше экстрагируемого комплекса.

Менее выражен синергизм при экстракции смесями анионообменного (соли четвертичных аммониевых оснований, аминов) и нейтрального (ТБФ или др.) экстрагентов. Некоторые исследователи считают, что синергизм в такой системе вызван частичным замещением сольватной воды в соли амина молекулами нейтрального экстрагента в соответствии с уравнением (4.103).

Было установлено, что синергетный эффект при экстракции молибдена (VI) из солянокислых растворов смесью три-н-октиламина (ТОА) и ТБФ объясняется включением молекулы ТБФ в анионный комплекс молибдена. Экстракция протекает по уравнению



Синергизм экстракции смесью анионообменного и катионо-

обменного экстрагентов можно объяснить замещением в комплексе неорганического аниона органическим, что приводит к образованию лучше экстрагируемого соединения:



где HR – органическая кислота; HY – минеральная кислота; $[\text{AmH}^+]$ – органический катион (алкиламмоний).

В табл. 4.9 приведены примеры нескольких синергетных комбинаций нейтрального и некоторых кислых экстрагентов.

Таблица 4.9

Синергетный эффект экстракции урана (VI)*

Нейтральный реагент	Концентрация кислого экстрагента, М	α	
		При экстракции нейтральным реагентом	Синергетная комбинация с 0,1 М Д2ЭГФК
Три-н-бутилфосфат $\begin{array}{c} \text{RO} \backslash \text{P}=\text{O} \\ \text{RO} / \text{OR} \end{array}$	0,1	0,0002	470
Ди-н-бутил-н-бутилфосфонат $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P}=\text{O} \\ \text{RO} / \text{OR} \end{array}$	0,1	0,0002	1700
н-Бутил-ди-н-бутилфосфинат $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P}=\text{O} \\ \text{R} / \text{OR} \end{array}$	0,1	0,0002	3500
Три-н-бутилфосфиноксид $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P}=\text{O} \\ \text{R} / \text{R} \end{array}$	0,15	0,0025	7000

* Водная фаза: 0,004 М U(VI); 0,5 М SO_4^{2-} , pH = 1.

Органическая фаза: растворы в керосине; отношение объемов фаз 1:1; температура 25 °С.

Из таблицы видно, что порядок синергетного увеличения экстракции урана совпадает с порядком роста экстракционной способности в

ряду нейтральных экстрагентов. С ростом концентрации последних коэффициенты распределения урана (VI) растут до максимального значения, а затем уменьшаются. Это уменьшение α и обусловлено взаимодействием между кислым и нейтральным экстрагентами посредством водородных связей. Величина коэффициентов распределения зависит от концентрации нейтрального экстрагента и не зависит от pH водного раствора.

Комбинация ТБФ или других нейтральных фосфорорганических соединений с кислым экстрагентом Д2ЭГФК, резко увеличивая коэффициент распределения урана (VI), не оказывает большого влияния на экстрагируемость Al, V, Mo и, напротив, уменьшает экстракцию Fe, Ti, Th (антисинергетный эффект). Таким образом, применение синергетных комбинаций значительно увеличивает селективность экстракции урана и может существенно изменять коэффициенты разделения различных пар элементов. Наиболее сильный эффект наблюдается для U(VI) при экстракции смесями ТБФ с диалкилфосфорными кислотами.

Очень сильный синергетный эффект наблюдается для комбинаций фосфорорганических экстрагентов с рассмотренным выше кислым экстрагентом теноилтрифторацетоном (НТТА). Величина константы экстракции урана (VI) парой ТТА–ТБФ в 10^4 раз больше, чем для пары Д2ЭГФК–ТБФ в одном и том же разбавителе. Этот эффект обусловлен координационной ненасыщенностью урана в его комплексе с НТТА, две молекулы которого бидентатно связаны с атомом урана, что позволяет дополнить координационную сферу молекулами ТБФ. Кроме того, НТТА и нейтральный экстрагент меньше взаимодействуют друг с другом, чем последний с фосфорорганическими кислотами. В системах с НТТА синергетный эффект наблюдается и при экстракции щелочноземельных элементов, трехвалентных лантаноидов и трех- и четырехвалентных актиноидов.

4.5.4. Экстракция органическими основаниями и их солями (экстракция жидкими анионитами)

В гидрометаллургических технологиях и в аналитической практике большинства редких, рассеянных и радиоактивных элементов (в том числе урана, плутония и других актиноидов) широко применяются процессы экстракции органическими основаниями, главным образом аминами и их солями. Для этой цели используют алифатические первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания (ЧАО). Высокие экстракционные свойства алифатических и

ароматических аминов с высоким молекулярным весом позволяют во многих случаях применять их без высаливателей. Другое их преимущество – высокая устойчивость к радиационному воздействию, что позволяет использовать этот класс экстрагентов для переработки облученных материалов и ядерного топлива.

Металлы экстрагируются аминами, как правило, в форме анионных комплексов, в которых металл служит центральным атомом комплексного аниона, а амин в аммонийной форме выполняет роль катиона. Поскольку все металлы, за исключением металлов I и II главных подгрупп, образуют анионные комплексы, то очевидным является значение этого класса экстрагентов для выделения и разделения многих редких и рассеянных металлов.

В настоящее время наиболее изучена экстракция металлов из сернокислых, солянокислых и азотнокислых сред. Подробно изучена экстракция аминами и их солями анионных комплексов тория, урана, плутония, платиновых металлов и минеральных кислот. Следует отметить, что исторически впервые высокомолекулярные амины применялись для экстракции минеральных и органических кислот. Было установлено, что сильные кислоты экстрагируются лучше, чем слабые, и могут быть выделены из смесей со слабыми кислотами. Определено, что третичные амины более эффективны, чем вторичные и первичные.

Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями описывается как обмен на жидких анионитах. Поскольку из водной фазы в органическую элемент может переходить лишь в том случае, когда он находится в анионной форме (простым или комплексным анионом), то распределение в таких системах проводят, как правило, в присутствии кислот, с анионами которых металлы образуют анионные комплексные соединения. По этим причинам аминная экстракция успешно конкурирует с анионным обменом.

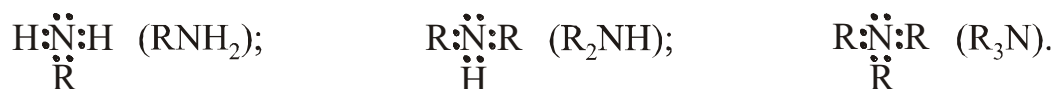
Для повышения эффективности экстракции аминами и их солями применяют разбавители (бензол, хлороформ, CCl_4 и др.).

Прежде чем изучать характеристики самих аминов и закономерности экстракционных процессов с их участием, необходимо рассмотреть их строение и причины основности аминов.

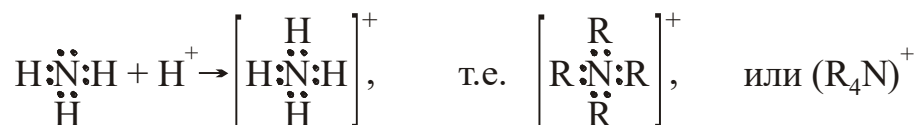
Причиной основности аминов и их экстракционной способности является наличие неподеленной пары электронов во внешней оболочке атома азота, имеющей электронное строение: $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$. Атом азота может участвовать в образовании трех валентных связей (неспаренные электроны) и одной координационной (донорно-акцепторной) связи с участием неподеленной пары электронов. Простейшим его соединением является молекула аммиака, образующаяся по схеме:



Замещение одного, двух или трех атомов водорода на один, два или три алкильных радикала приводит к образованию соответственно первичных, вторичных и третичных аминов:



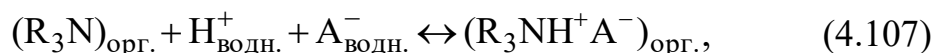
По аналогии с ионом аммония происходит образование катиона четвертичного аммониевого основания (ЧАО):



При этом атом азота становится положительно заряженным. Здесь неподеленная пара электронов атомов азота (донора) занимает вакансию в незаполненной орбитали органического радикала.

Согласно теории кислот и оснований Льюиса основаниями являются вещества, способные отдавать неподеленную пару электронов, т.е. являющиеся донорами электронов. Чем легче отдается пара электронов, тем более сильным является основание. По более ранней теории Бренстеда–Лоури основания – это вещества, способные принимать протон: чем больше эта способность, тем сильнее основание. По основности все амины можно расположить в ряд: $\text{R}_4\text{N}^+ \gg \text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2$.

Поскольку экстрагирующей способностью по отношению к металлам обладают практически лишь соли аминов, то для рассмотрения механизма экстракции необходимо знать взаимодействие аминов с кислотами, т.е. (амин = основание) + кислота = соль амина. При контакте аминов (являющихся основаниями) с водными растворами кислот происходит нейтрализация амина, образующиеся при этом соли алкиламмония переходят в органическую фазу; для третичного амина эта реакция описывается уравнением:

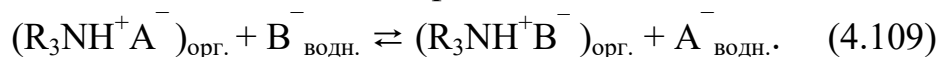


где R_3N – третичный амин.

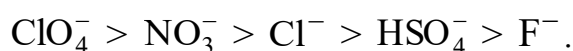
Константа образования солей алкиламмония с одноосновными кислотами равна:

$$K = \frac{[R_3NHA]_{\text{орг}}}{[R_3N]_{\text{орг}} \cdot [H^+]_{\text{водн.}} \cdot [A^-]_{\text{водн.}}} \quad (4.108)$$

Константы образования солей с одинаковыми анионами зависят от используемого амина и вида разбавителя. Образовавшаяся алкил-аммониевая соль, находящаяся в органической фазе, при экстракции может обмениваться анионами с водной фазой:



Порядок обмена анионами аналогичен порядку обмена на анионообменных смолах. Ряд вытеснительной способности анионов выглядит следующим образом:



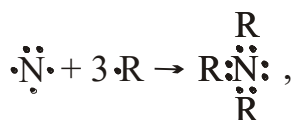
В случае двухосновных кислот H_2A образуются средние соли $(R_3NH)_2A$ и кислые соли $(R_3NH)HA$.

Как указывалось выше, взаимодействие аминов с кислотами, ведущее к образованию солей алкиламинов, связано с наличием у атома азота неподеленной пары электронов. При взаимодействии сильных кислот и сильных оснований происходит полный переход протона от кислоты к основанию и образуются соли полярного строения: Амин: H^+ A^- .

Если амин является слабым основанием, т.е. имеет слабую способность присоединять протоны (отдавать электроны), или если кислота относительно слабая, т.е. с трудом отдает кислотный ион водорода, то взаимодействие между ними может приводить к образованию продуктов присоединения за счет водородной связи между кислотой и атомом азота амина. В этом случае протон кислоты не переходит к основанию и строение такого продукта присоединения схематически описывается формулой: Амин.... HA .

Таким образом, эти ситуации можно изобразить схемами:

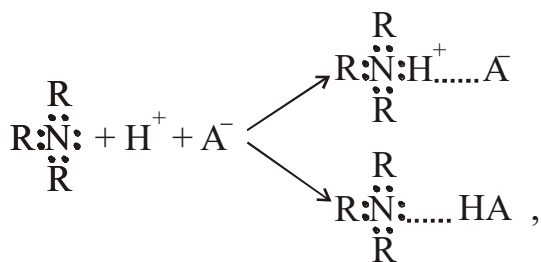
– образование амина:



– нейтрализация амина

(образование соли амина):

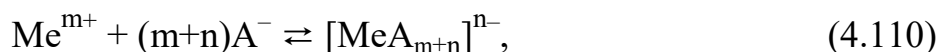
здесь – это водородная связь.



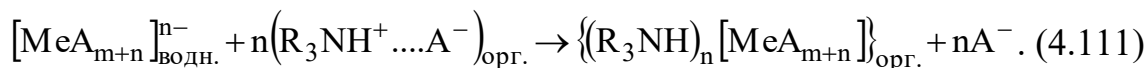
В схеме процесса нейтрализации первая реакция протекает между сильными основанием и кислотой, вторая – между слабым основанием и кислотой. В соответствии с этими рассуждениями извлечение неорганических солей первичными, вторичными и третичными аминами заключается во взаимодействии солей металлов с солями аминов с образованием переходящих в органическую фазу соединений по следующим механизмам.

1. Взаимодействие соли металла с солью амина по анионо-обменному механизму происходит по схеме:

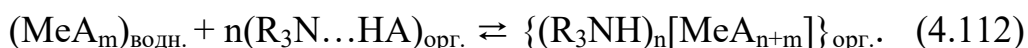
– образование анионного комплекса в водном растворе:



– образование экстрагирующегося соединения соли металла с солью амина по ионообменному механизму:



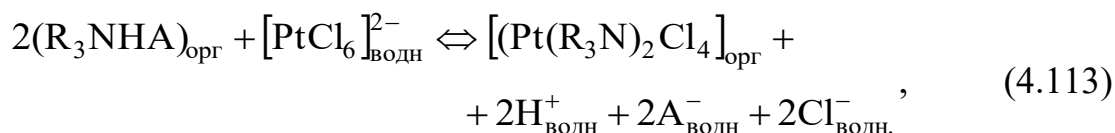
2. Взаимодействие соли металла и соли амина по механизму присоединения:



3. Взаимодействие по механизму одновременного протекания реакций присоединения и анионного обмена.

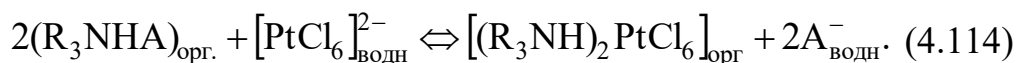
Механизм присоединения можно предполагать во всех случаях, когда в водном растворе не обнаруживаются анионные комплексные соединения извлекаемого элемента. Когда же в водном растворе преобладают анионные комплексы, например, уранила, экстракция происходит в основном по механизму анионного обмена. Типичным примером экстракции металлов по механизму анионного обмена является экстракция таких анионов, как ReO_4^{-} , TcO_4^{-} , CrO_4^{2-} . Их экстракция обычно протекает при низкой кислотности водного раствора, причем другие анионы ухудшают экстракцию только тогда, когда они могут конкурировать за амин.

Помимо изменения состава экстрагируемого комплекса вариация условий в водной фазе может приводить и к более кардинальным эффектам. В некоторых случаях может измениться даже химизм процесса экстракции. При исследовании экстракции платиновых элементов было обнаружено, что при низких кислотностях водного раствора эти элементы переходят в органическую фазу в результате реакций их внедрения во внутреннюю координационную сферу:

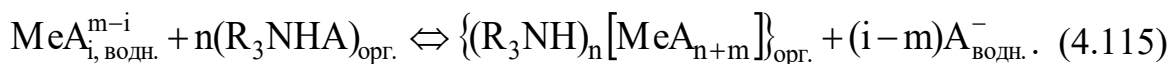


т.е. экстрагентом является сам амин, а не его соль.

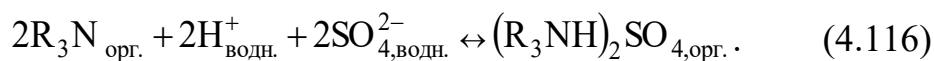
При других условиях экстракция осуществляется по обычной реакции анионного обмена:



Протекание экстракции по этим двум реакциям является нежелательным для целей разделения, так как образуются очень устойчивые комплексы, содержащие амин во внутренней координационной сфере. Эти комплексы обычно очень плохо экстрагируются из органической фазы, не могут принимать участия в процессах ионного обмена, а, следовательно, и разделения металлов. Реакции образования таких комплексов по существу являются реакциями гидролиза солей аминов с последующим внедрением образующегося свободного амина во внутреннюю сферу платинового металла. Для урана и трансурановых элементов такие реакции внедрения не описаны и протекают по схеме:

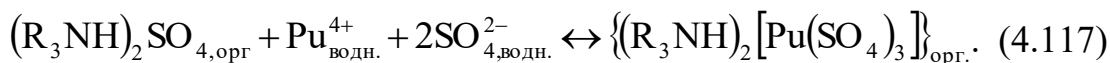


Особенно подробно изучены условия распределения между водой и аминами и их солями комплексных соединений урана, плутония, тория, платиновых металлов и минеральных кислот, так как они имеют важное значение и легко образуют различные типы комплексов анионного и нейтрального характера. Поскольку амины являются основаниями, то вначале происходит экстракция кислот по типу реакций нейтрализации, например, серной кислотой:



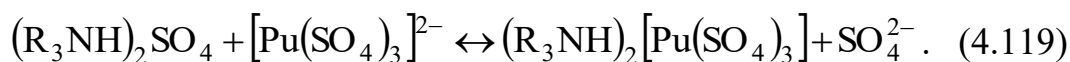
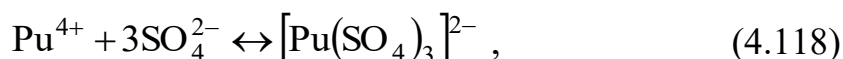
Экстракция ионов металлов осуществляется уже солями аминов.

Рассмотрим подробнее условия равновесного распределения плутония (IV) при экстракции его три-н-октиламином (ТОА) из сернокислых растворов. Образующаяся сернокислая соль амина экстрагирует плутоний (4+) из сернокислой среды по механизму присоединения, если амин – слабое основание:



Эту же реакцию можно представить как реакцию анионного

обмена, если амин – сильное основание:

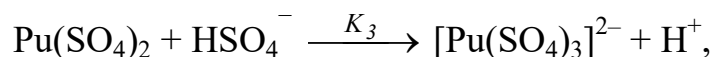
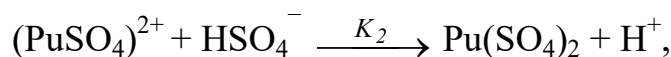
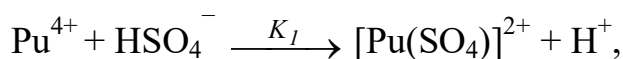


Константу равновесия реакции экстракции плутония по механизму присоединения можно выразить:

$$K_{\text{Pu}} = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Pu}(\text{SO}_4)_3]}{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \cdot [\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2},$$

отсюда $\alpha = K_{\text{Pu}} \cdot [(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2. \quad (4.120)$

Если учесть равновесие в водных растворах:



то изотерма экстракции будет иметь вид:

$$\alpha_{\text{Pu}} = K_{\text{Pu}} \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \sum_1^3 K_i \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}}, \quad (4.121)$$

при постоянной концентрации $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{HSO}_4^-]$ в растворе:

$$\lg \alpha_{\text{Pu}} = \lg K^1 + \lg [(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4], \quad (4.122)$$

где
$$K^1 = \frac{K_{\text{Pu}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \sum_1^3 K_i \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}}, \quad (4.123)$$

Применение экстракции аминами

Экстракционное выделение и разделение с применением аминов весьма перспективно для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Интересным примером подбора соответствующих условий для экстракции является разработка процесса выделения и очистки Am, Cm и других трансплутониевых элементов, получаемых при облучении Pu

или U большим интегральным потоком нейтронов в ядерных реакторах. Он основан на экстракции трансплутониевых элементов с помощью аминов из 11 N растворов LiCl с добавкой небольшого количества HCl.

В качестве экстрагента использовали смесь тридецил- и триоктиламинов (0,6М) в диэтилбензоле. При экстракции достигается очистка от продуктов деления, включая РЗЭ. Реэкстракция проводится с помощью 5N HCl. Коэффициент очистки на одной ступени экстракции равен 100. За 6 ступеней экстракции в органическую фазу переходит 99,9% Am, коэффициент очистки от РЗЭ составляет 10^4 . В ряду трансплутониевых элементов порядок экстрагируемости изменяется в ряду:

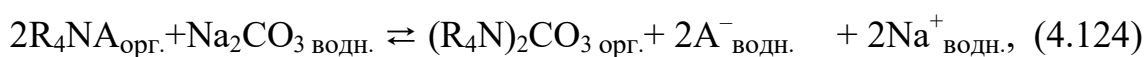


Экстракция аминами нашла применение в ряде технологических процессов *первичных гидрометаллургических производств*. Высокая избирательность некоторых аминов по отношению к сульфату уранила позволила разработать метод получения высококачественного концентрата из разбавленных сильно загрязненных сульфатных растворов, получающихся после кислотного выщелачивания урана из рудных концентратов или при подземном выщелачивании из руд серной кислотой. Аналогичные схемы разработаны для извлечения тория и редкоземельных элементов.

Для экстракции урана из карбонатных растворов, особенно при переработке рудных концентратов карбонатным выщелачиванием, применяются главным образом четвертичные аммониевые основания.

Основные стадии процесса:

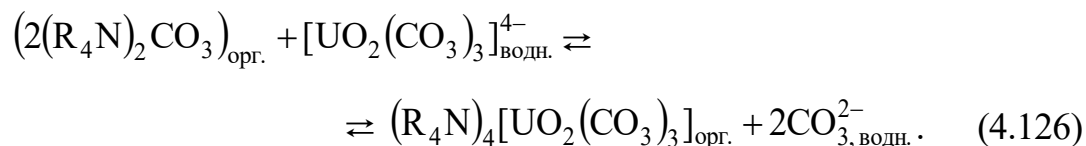
– образование соли четвертичного аммониевого основания:



– образование комплексного соединения уранила:

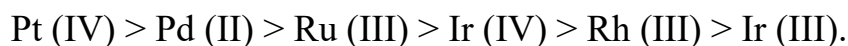


– собственно экстракция анионного комплекса:



Экстракция четвертичными аммониевыми основаниями подробно изучена на примере распределения платиновых металлов из водных солянокислых растворов. Эти основания по экстрагирующей способности выше, чем первичные, вторичные и третичные амины

вследствие того, что последние являются более слабыми основаниями. Поэтому четвертичные аммониевые основания могут применяться для экстракции из нейтральных и щелочных растворов. По своей экстрагируемости платиновые металлы располагаются в следующий ряд при экстракции из разбавленных водных растворов HCl:

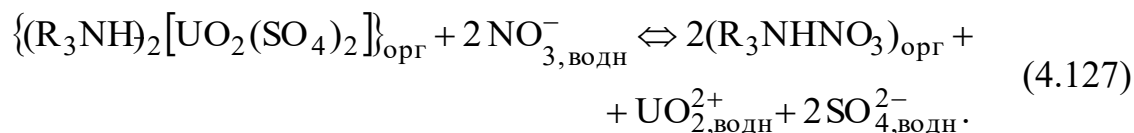


Все описанные методы разделения основаны на экстракции неорганических анионных комплексов и поэтому сводятся к выбору оптимальных условий для образования таких комплексов. Известно, что *органические лиганды* образуют прочные комплексы с очень многими металлами. В частности, трехвалентные актиноидные и лантаноидные элементы, которые образуют обычно слабые комплексы с неорганическими лигандами, а с такими лигандами как анионы лимонной, винной, щавелевой, этилендиаминтетрауксусной и других органических кислот дают значительно более прочные комплексные соединения. Поэтому использование для экстракции такого рода комплексных анионов представляется весьма перспективным.

Следует отметить, что экстракция из растворов органических кислот пригодна не только для выделения лантаноидных и актиноидных элементов, но и для большинства других металлов, образующих комплексы с органическими кислотами.

Реэкстракция металлов из аминных экстрактов

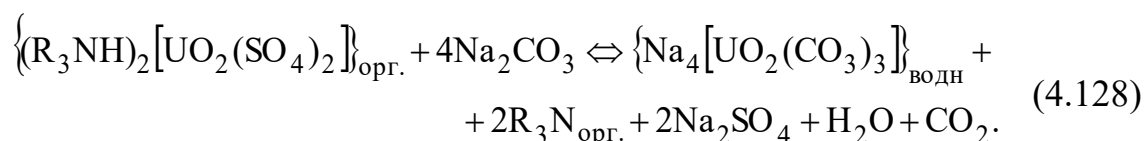
Реэкстракция может быть осуществлена несколькими методами. Эти методы основаны либо на реакциях, влияющих на экстрагент (гидролиз соли амина, вытеснение сильно экстрагирующимся анионом), либо на реакциях, которые воздействуют на экстрагируемый металл (изменение степени окисления, диссоциация экстрагируемого комплекса, осаждение). Например, реэкстракцию урана, экстрагированного в форме анионного сульфатного комплекса, можно осуществить контактированием органических растворов с водными растворами нитратов или хлоридов щелочных металлов:



Так как амины являются сравнительно слабыми основаниями, то реэкстракция может быть произведена разбавленными, почти нейтральными растворами. Для этого рН реэкстрагирующего раствора должен быть таким, чтобы произошел гидролиз большей части амина

до формы свободного основания с одновременным переходом урана в водный раствор. Вместе с тем значение pH раствора должно быть достаточно низким для предотвращения осаждения урана в водном растворе вследствие гидролиза. Например, реэкстракция урана, экстрагированного в виде сульфатного комплекса триизооктиламином, происходит полностью при $\text{pH} \approx 4,5$.

В качестве реэкстрагирующих растворов могут быть использованы растворы карбонатов натрия или аммония. В этом случае уран оказывается в водном растворе в виде растворимого трикарбонатного комплекса, тогда как амин одновременно регенерируется в форму свободного основания:

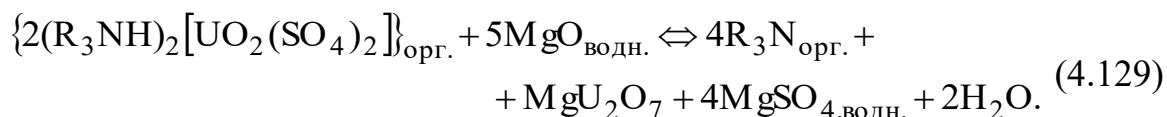


Гидролиз соли амина приводит к реэкстракции почти всех экстрагированных элементов. Это особенно ценно в случае сильно экстрагирующихся элементов для последней стадии очистки экстрагента от загрязнений.

Реэкстракция путем конкурентного вытеснения может быть очень простым и эффективным методом при условии, если реэкстрагирующий агент можно ввести в экстракционную систему или удалить его перед очередным циклом. Например, реэкстракция сульфата уранила из органических растворов, получаемых при переработке урановых руд, осуществляется растворами хлоридов.

Реэкстракцию можно осуществить *изменением валентности распределяющегося элемента*. Общеизвестным примером может служить восстановительная реэкстракция плутония (III) после экстракции его в виде $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$. В этом случае обычные восстановители (гидразин, гидроксилламин) не годятся для реэкстракции с одновременным восстановлением плутония (IV) из-за недостаточно высокой скорости протекания реакции восстановления. Восстановители же типа сульфамата железа или нитрата урана (IV) эффективно реэкстрагируют плутоний (IV).

Успешно применяется *реэкстракция осаждением*, несмотря на трудности в отделении твердой фазы от двух жидких фаз. Для этой цели используют осаждение диураната из органических растворов, содержащих уран (IV) в виде сульфатного комплекса, например, при контактировании органического раствора со взвесью MgO в воде:



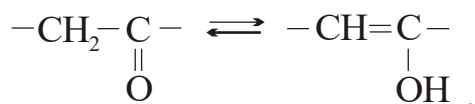
Одним из способов реэкстракции плутония (IV) из органического раствора, содержащего плутоний в форме нитратного комплекса с алкиламмонием, является осаждение его в виде оксалата плутония (IV).

Представляет интерес использование аминов в комбинации с другими экстрагентами. Здесь так же, как и с кислыми экстрагентами, наблюдается эффект синергизма. Синергизм отмечен для экстракции плутония (IV) из нитратных растворов смесью триоктиламина и диалкилфосфорных кислот.

4.5.5. Экстракция хелатообразующими реагентами

В гидрометаллургической практике наряду с рассмотренными экстрагентами широко используют хелатообразующие реагенты. В полной мере это относится и к радиохимии как с целью экстракционного выделения урана, трансурановых элементов и ряда других редких элементов, так и для решения общепаналитических задач. *Хелатообразующие реагенты – это вещества, в молекулах которых одновременно имеются группы, способные образовать с катионом металла валентную и координационную связи. Они могут быть отнесены как катионообменным, так и к анионообменным экстрагентам.*

К группам, взаимодействие с которыми приводит к образованию валентной связи, относятся: $-COOH$ (карбоксильная); $-SO_3H$ (сульфогруппа); $=POOH$ (фосфорильная); $=NOH$ (оксимная группа); $-OH$ (спиртовая группа) или энольный (енольный) гидроксил, образующийся в результате перегруппировки:



К образованию координационной связи способны следующие группы: кетонные $=C=O$; аминогруппы $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$; оксимная группа $=NOH$; кислород гидроксила молекулы спирта и др.

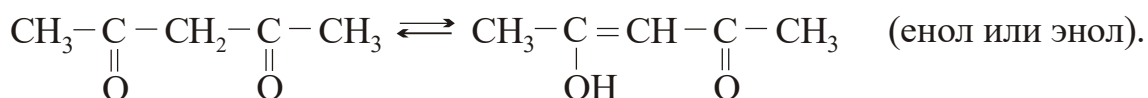
Таким образом, молекулы всех хелатообразующих реагентов представляют собой полидентатные лиганды (бидентатные и выше), образующие внутрикомплексные (хелатные) соединения. Образующиеся хелаты металлов в самом общем понимании представляют собой координационные соединения, в которых ион металла связан с

функциональным органическим реагентом, способным образовывать циклические соединения, замещая два или более мест в координационной сфере иона металла.

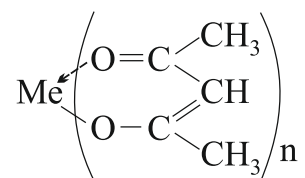
Большей частью для экстракции применяют хелатообразующие реагенты, являющиеся слабыми кислотами (константы диссоциации менее 10^{-3} – 10^{-4}). Рассмотрим наиболее важные хелатообразующие реагенты: реагенты класса β -дикетонов; оксимы; оксиоксимы.

Реагенты класса β -дикетонов

1. Ацетилацетон (НАА)

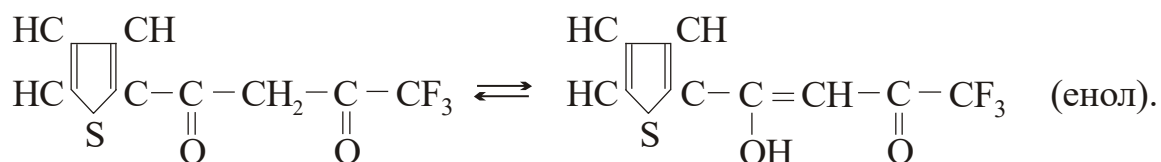


Структурная формула образующегося хелата (ацетилацетоната) следующая:

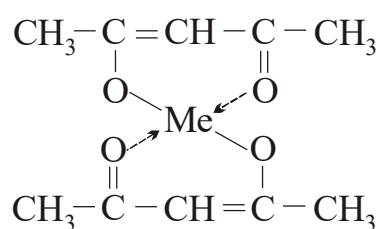


Как правило, образующиеся циклические группировки очень прочны. Размеры циклов могут быть самыми различными, обычно они шести- или пятичленные.

2. Теноилтрифторацетон (НТТА)

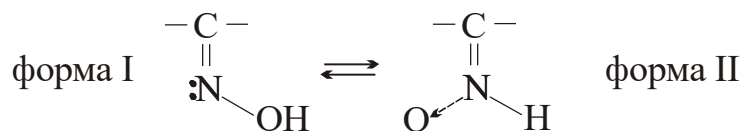


Особенность приведенных реагентов состоит в том, что внутри-комплексное соединение с металлом образует активная – енольная форма, содержащая гидроксильную группу. Так, например, с енольной формой ацетилацетона катионы Me (II) образуют хелат:

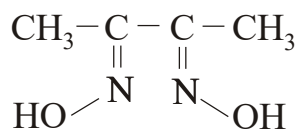


Оксимы

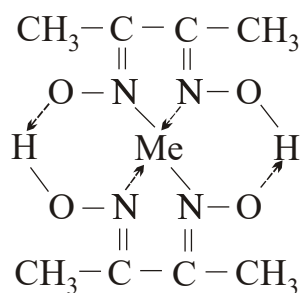
Оксимная группа, характерная для всех реагентов этого класса, существует в двух таутомерных формах:



Водород формы II может замещаться металлом. К классу оксимов относится *диметилглиоксим (реактив Чугаева)*:

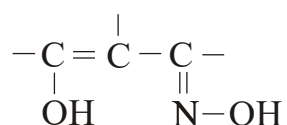


Этот реактив специфичен для двухвалентных никеля, палладия, уранила; структурная формула хелатов следующая:

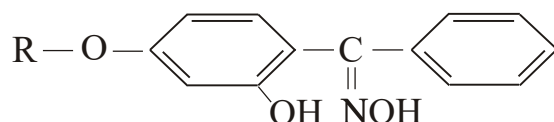


Оксиоксимы

В молекуле оксиоксимов содержатся две активные группы – оксимная и гидроксильная:

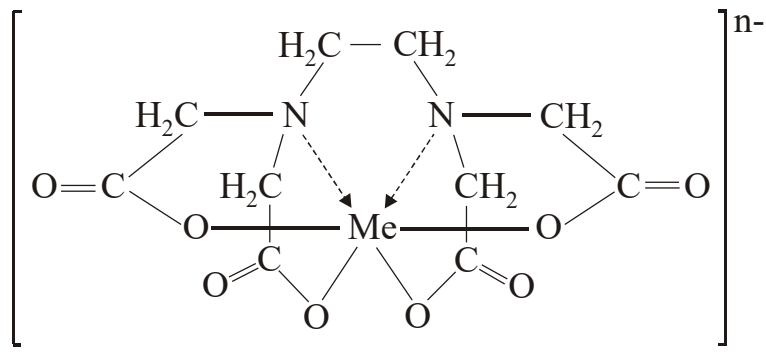


например, АБФ {2-гидрокси-4-алк (смесь C₇–C₉)-окси-бензофеноксим}:



Различают бидентатные хелатирующие агенты, которые имеют две одинаковые или разные функциональные группы, участвующие в

образовании комплексных соединений (НАА, фенантролин), и полидентатные, число функциональных групп в которых больше двух. Примером гексадентатного лиганда может служить этилендиамин-тетрауксусная кислота (ЭДТА), дающая комплексы вида:

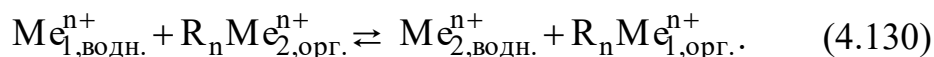


здесь n – валентность металла.

Одной из характерных является реакция с теноилтрифтор-ацетоном (НТТА), растворителем служит бензол. Поскольку НТТА является кислотой (слабой), то диссоциирует он по кислотному механизму, равновесие и особенности этой реакции рассмотрены в разделе 4.5.3.2.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию внутрикомплексных соединений, относится время контакта фаз. Наиболее медленной стадией экстракции является образование внутрикомплексных соединений.

Аналогичная картина наблюдается при экстракции алифатическими (жирными) кислотами общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ с $n > 5$ и их солей. Отличие состоит в том, что последние могут применяться без разбавителей, т.к. сами являются растворителями образующихся солей. Использование этих солей для экстракции приводит к разделению металлов так называемой обменной экстракцией катионов. Такие реакции можно выразить схематично уравнением обмена двух катионов металлов одинаковой степени окисления:



Константа обмена этой реакции зависит от природы обменивающихся металлов. Для некоторых металлов был построен ряд разделения экстракцией жирными кислотами фракции $\text{C}_7\text{--C}_9$: Fe (III), Cu (II), Ni (II), Co (II), Ca, Na. В этом ряду каждый левее стоящий металл, находясь в водном растворе в виде соли минеральной кислоты, вытесняет все металлы, стоящие правее, из их солей жирных кислот,

находящихся в органической фазе.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию внутрикомплексных соединений, относится время контакта фаз. Наиболее медленной стадией экстракции является образование внутрикомплексных связей.

Наиболее широко для экстракционного разделения трансурановых элементов используют НТТА. С его помощью можно осуществить отделение нептуния (IV) от плутония (III), урана (VI), америция (III), кюрия (III) и целого ряда продуктов деления.

Преимущество этого метода состоит в возможности экстракции из водных растворов, не содержащих высаливателей, что значительно упрощает проблему концентрирования и захоронения радиоактивных отходов. Однако существенным недостатком метода является малая скорость образования хелатов, что существенно ограничивает его применение в промышленном масштабе.

Хелатообразующие реагенты сложнее и дороже обычных катионообменных экстрагентов. Однако их преимущество заключается в высокой селективности, так как прочный хелат образуется при строго определенном размере и валентности катиона металла. Поэтому, хотя экстракцию хелатообразующими реагентами еще недавно использовали только в химическом анализе, в настоящее время она начинает применяться в промышленности.

4.5.6 Способы проведения экстракции

Разделение близких по химическим свойствам элементов, в том числе и радиоактивных, осуществляется, как правило, путем многократного дробного экстрагирования, которое может быть осуществлено четырьмя способами:

- 1) экстракция с перекрестным током жидкостей;
- 2) экстракция с противотоком жидкостей;
- 3) экстракция с двумя растворителями;
- 4) противоточная экстракция с орошением.

Введем обозначения: F – исходный водный раствор; S – экстрагент; E – экстракт (органическая фаза после экстракции), R – водная фаза (рафинат) после экстракции (рис. 4.33). Квадраты схематически изображают аппараты для проведения одной ступени экстракции. Такие аппараты обычно состоят из двух емкостей: 1) смесителя, где производится механическое перемешивание фаз до установления равновесия; 2) отстойника, в который обе фазы подаются из смесителя для расслаивания и разделения. Часто используется один

аппарат, в котором производится последовательно операция перемешивания, отстаивания и разделения фаз.

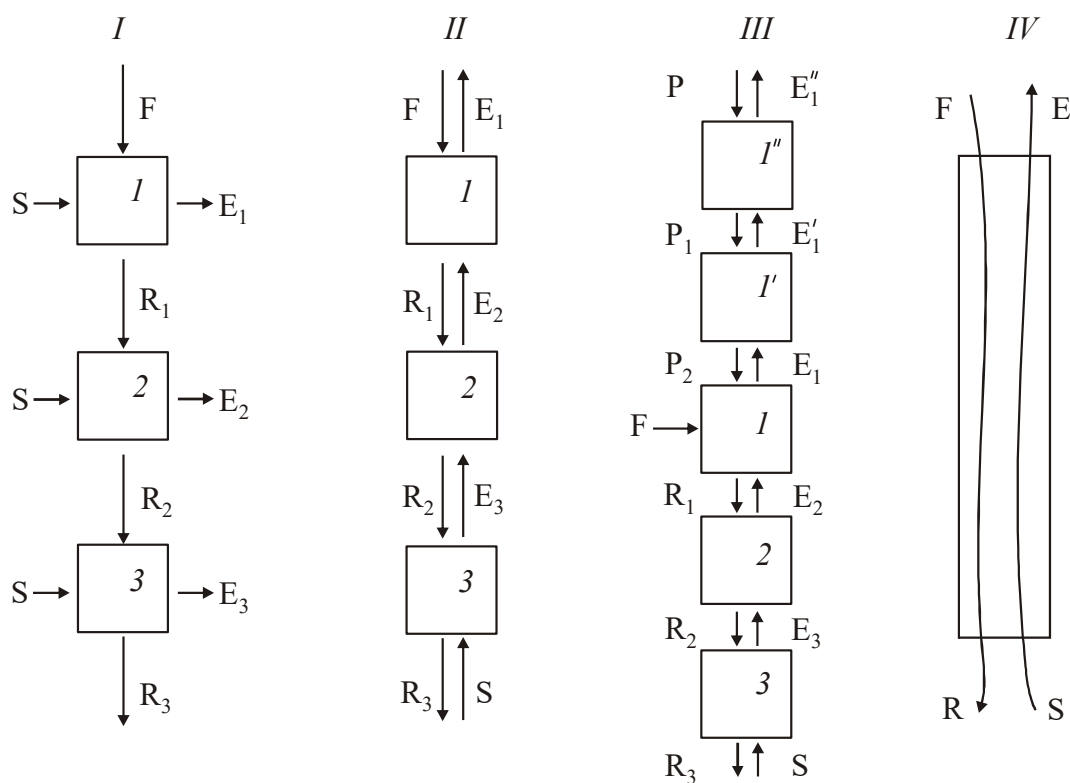


Рис. 4.33. Схема способов проведения многократной экстракции: I – перекрестный ток; II – противоток; III – противоток с двумя растворителями; IV – противоток с орошением

Схемы перекрестного тока и противотока (I и II) не требуют особых пояснений. Способ экстракции с двумя растворителями (III) повышает, по сравнению с первыми двумя способами, коэффициенты разделения благодаря введению второго растворителя. В качестве второго растворителя обычно применяют водный раствор высаливателя и называют его промывным раствором. Эффект заключается в том, что при промывке экстракта в дополнительных ступенях раствором высаливателя экстрагированные примеси за счет распределения переходят в водную фазу. Примером может служить промывка экстракта урана и плутония для удаления осколочных элементов (продуктов деления). Экстракцию с орошением (IV) проводят в колоннах, где экстрагент (его плотность практически всегда меньше плотности водного раствора) подается снизу, а исходный раствор – сверху. Из-за разницы плотностей экстрагент поднимается вверх, проходя через слой водного раствора, опускающегося вниз, в виде

пузырьков. Это один из вариантов противоточного метода, осуществляемого в одном реакторе с большим числом ступеней экстракции. Экстракционная колонна аналогична хроматографической колонне с ионитом. В такой колонне можно осуществлять также экстракцию и с двумя растворителями. В этом случае исходный раствор подается в центр колонны, а промывающий раствор – сверху, так как исходный раствор всегда тяжелее промывающего.

Процесс экстракционного разделения всегда заключается в проведении двух операций: экстракции, приводящей к получению экстракта и рафината, и реэкстракции. Реэкстракция заключается в обратном извлечении экстрагированных веществ из органической фазы в концентрированном виде в водную для получения их в чистом индивидуальном состоянии и регенерации экстрагента. Необходимость регенерации диктуется высокой стоимостью экстрагентов. Реэкстракция обычно проводится либо чистой водой, либо водными растворами веществ, образующих с экстрагированными веществами нерастворимые в органической фазе соединения.

При практическом осуществлении экстракционных разделений, кроме коэффициентов разделения и степени извлечения, нужно учитывать также скорость установления равновесия, которая зависит, например, от таких факторов, как скорость и степень перемешивания (диспергирования) фаз, скорости диффузии экстрагируемых веществ в жидкостях, скорости химических реакций экстрагирования и т.д.

При создании промышленных экстракционных систем помимо производительности приходится учитывать многие другие факторы. В экстракционных процессах переработки облученного (отработавшего) ядерного топлива особое значение имеют радиационная и коррозионная устойчивость аппаратуры, биологическая защита, контроль за концентрацией делящихся материалов и ядерно-безопасная геометрия аппаратов для обеспечения критической безопасности. При работе с радиоактивными растворами аппаратное оформление процесса экстракции должно обеспечивать возможность дистанционного управления.

Контрольные вопросы к разделу 4.5

1. Дайте определение процессов экстракции.
2. Объясните основные термины, используемые в экстракционных процессах.
3. Изобразите принципиальную технологическую схему процесса экстракции.
4. Сформулируйте требования, предъявляемые к экстрагентам и

разбавителям.

5. Проклассифицируйте экстракционные процессы по механизмам взаимодействия.

6. Проведите классификацию экстракционных процессов по типам применяемых экстрагентов.

7. Дайте определение терминам «константа распределения» и «коэффициент распределения».

8. Охарактеризуйте типы нейтральных экстрагентов.

9. Выведите уравнение изотермы экстракции нейтральными экстрагентами для катиона.

10. В чем заключаются особенности экстракции эфирами и кетонами?

11. Каким образом высаливатели оказывают влияние на экстракционную систему?

12. Как влияет на экстракцию природа катиона высаливателя?

13. Опишите влияние кислотности на коэффициент распределения.

14. Приведите классификацию фосфорорганических экстрагентов.

15. Охарактеризуйте физико-химические свойства трибутилфосфата как экстрагента.

16. Выведите уравнение изотермы экстракции трибутилфосфатом нитрата уранила.

17. В чем заключается влияние природы посторонних анионов на экстракцию трибутилфосфатом?

18. В чем заключаются механизмы экстракции кислыми экстрагентами?

19. Назовите типы кислых экстрагентов.

20. В чем заключаются особенности фосфорорганических кислот?

21. Напишите в общем виде реакцию экстракции кислыми реагентами и выражения для K и α :

- по механизму катионного обмена,

- по механизму присоединения.

22. Опишите влияние кислотности на экстракцию кислыми экстрагентами.

23. Способы извлечения веществ из кислых экстрагентов.

24. Напишите в общей форме уравнение экстракции теноилтрифторуксусной кислотой и выведите уравнения для K и α .

25. Как влияет кислотность на экстракцию с помощью НТТА?

26. Что такое синергетный эффект?

27. Как определить эффект смешения экстрагентов?

28. Чему равен расчетный коэффициент распределения для смеси экстрагентов?

29. Чем можно объяснить синергетный эффект при сочетании:
- нейтрального и кислого экстрагентов,
 - нейтрального и основного экстрагентов,
 - кислого и основного экстрагентов?
30. Какие органические основания используются в качестве экстрагентов?
31. Сформулируйте определения кислот и оснований по Бренстеду–Лоури и по Льюису?
32. В чем преимущества аминов перед другими экстрагентами?
33. Почему основные экстрагенты называют жидкими анионитами?
34. Изобразите структурные формулы аминов и четвертичных аммониевых оснований.
35. Напишите реакции взаимодействия соли металла и соли амина по механизмам:
- ионного обмена,
 - присоединения.
36. Напишите реакции экстракции аминами:
- солей плутония,
 - солей уранила.
37. Какими методами осуществляют извлечение металла из органической фазы после экстракции аминами?

4.6. Электрохимические методы выделения и разделения радиоактивных элементов (изотопов)

В радиохимической практике электрохимические методы получили широкое распространение для:

- 1) выделения радиоактивных изотопов из растворов;
- 2) выделения радиоактивных изотопов из расплавов;
- 3) изучения их физико-химических свойств.

Одним из преимуществ электрохимических методов является возможность получения тонких равномерных слоев радиоактивных веществ высокой степени чистоты, что особенно важно для количественного радиометрического анализа. При использовании электрохимических методов для разделения или исследования радиоактивных изотопов (РАИ) необходимо исключать явления коллоидообразования и адсорбции на стенках сосуда или загрязнениях. Важно учитывать и ограничения в применимости уравнения Нернста в условиях больших разбавлений.

4.6.1. Электрохимическое равновесие (термодинамика, потенциометрия) бесконечно разбавленных растворов радиоактивных элементов

Прежде всего необходимо отметить следующие особенности, присущие электролитическому выделению радиоактивных изотопов, находящихся в микроконцентрациях.

1. В случае больших интенсивностей излучения возможны вторичные реакции в окружающей среде (растворитель, электрод), которые могут сильно влиять на течение электрохимического процесса.

2. В ультраразбавленных растворах необходимо учитывать возможность образования радиоколлоидов, адсорбцию на стенках сосудов и электродах.

3. Для того, чтобы покрыть мономолекулярным слоем радиоактивного изотопа 1 см^2 поверхности платинового электрода, необходимо $\sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ г-атомов, в то время как в 1 мл раствора с концентрацией 10^{-6} М содержится всего 10^{-9} г микрокомпонента. Количества же радиоактивных изотопов в растворах часто бывают гораздо меньше, ограничиваясь иногда $10^{-14} \div 10^{-16}$ М. Поэтому выделившееся вещество может занимать очень малую долю поверхности электрода, вследствие чего электродные процессы протекают на поверхности, в химическом и физическом смысле чужеродной выделяющемуся веществу.

4. При ультрамалых концентрациях радиоактивных элементов в растворе ток обмена между осажденным на электроде радиоактивным элементом и его ионами в растворе значительно меньше, чем токи обмена других растворенных веществ, например, ток обмена растворенного и адсорбированного кислорода. Поэтому в таких растворах устанавливается смешанный потенциал электрода, обусловленный присутствием всех ионов. Последняя особенность имеет очень важные последствия. Из этого вытекает, что потенциалы выделения радиоактивных элементов из ультраразбавленных растворов не могут быть определены обычными методами снятия поляризационной кривой ($U-I$), т.е. применимость уравнения Нернста в этом случае ограничена (оно выведено для макроколичеств).

Полное уравнение Нернста для любой окислительно-восстановительной системы, в которой участвуют только два вещества, имеет вид :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}} \quad \text{либо} \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{восст.}}}{a_{\text{окисл.}}} \quad (4.131)$$

Из этого уравнения вытекает упрощенная форма, которая отно-

сится к случаю, когда ионы разряжаются на поверхности идентичного или инертного вещества. Тогда активность восстановленной формы постоянна и может быть включена в константу E^0 :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{окисл.}}), \quad (4.132)$$

т.е. термодинамическая активность металла, осажденного на электроде, равна единице.

Критерием применимости уравнения Нернста для бесконечно разбавленных систем является совпадение значений потенциала, рассчитанного по этому уравнению (с учетом концентрации ионов радиоактивного изотопа в исследуемом растворе), со значением потенциала, измеренным экспериментально.

Для очень разбавленных растворов экспериментально измеряемой величиной является потенциал электрода, соответствующий началу осаждения на нем радиоактивного изотопа. Этот потенциал получил название *критического потенциала осаждения* ($E_{\text{кр.}}$).

В принципе критический потенциал осаждения радиоактивного элемента можно рассматривать как равновесный потенциал электрода, обратимого относительно ионов этого типа, например, $\text{Po}^{4+} / \text{Po}$. Это обусловлено тем, что поляризация, сопровождающая разряд и ионизацию радиоактивного элемента при значениях потенциалов, близких к $E_{\text{кр.}}$, ничтожно мала. Поляризация, сопровождающая другие процессы, протекающие на электроде, исключается методикой определения величины $E_{\text{кр.}}$ (см. ниже). Таким образом, зависимость $E_{\text{кр.}} = f(C_{\text{окисл.}})$, т.е. от содержания радиоактивного элемента в растворе, должна описываться уравнением Нернста в сокращенной форме.

Однако вопрос о его применимости для микроколичеств пока не решен: для одних систем оно применимо, для других – нет. Уравнение может быть использовано для сильно разбавленных растворов при условиях:

1) термодинамическая активность радиоактивных изотопов заменяется концентрацией (определяемой, как правило, по измерениям радиоактивности) – такое допущение не приводит к ошибкам, если растворы имеют небольшую ионную силу и не содержат стабильных изотопов данного радиоактивного элемента;

2) активность (термодинамическая) осажденного на электроде радиоактивного изотопа (т.е. восстановленная форма) в отсутствие монослоя равна единице (как и в случае макроколичеств).

Первое допущение возможно при условии, что предполагаемая химическая форма радиоактивного элемента отвечает истинной, т.е. в

системе отсутствуют процессы коллоидо- и комплексообразования радиоактивного элемента, а также процессы адсорбции.

Почему иногда классические процессы не описываются уравнением Нернста?

Потенциал в ряде случаев зависит не только от концентрации потенциал-определяющих ионов, но и от материала электрода. Это связано с тем, что осаждение металла на электроде сопровождается хемосорбционными процессами, что меняет распределение заряда на поверхности металлической подложки, и, следовательно, потенциал будет изменяться с изменением термодинамической активности радиоактивных элементов в растворе по более сложной зависимости, чем это представлено уравнением Нернста. Ведь уравнение Нернста показывает зависимость потенциала электрода только от концентрации потенциал-определяющих ионов и совершенно не учитывает влияние природы материала электрода и влияние адсорбционных явлений.

Электрохимический процесс осаждения из растворов ультрамалых концентраций зависит от соотношения энергии адсорбции ионов радиоактивных элементов на инородной поверхности электрода E_a и энергии их адсорбции на собственном кристалле E_p . При этом могут иметь место три случая.

1. $E_a = E_p$ – уравнение Нернста должно соблюдаться, т.к. принципиально этот случай не отличается от разряда на собственном металле. Следует отметить, что при достижении диффузионного режима (скорость процесса определяется скоростью подвода вещества к электроду) во всех случаях скорость процесса не зависит от значения потенциала.

2. $E_a > E_p$ – для выделения ионов из раствора на электроде необходим меньший потенциал, чем тот, который следует из уравнения Нернста; при этих условиях происходит, например, осаждение радиоактивных элементов на платине.

3. $E_a < E_p$ – в этих условиях для осаждения необходим более высокий потенциал, чем вычисленный из уравнения Нернста, т.е. необходимо перенапряжение. Такой случай наблюдается при осаждении радиоактивных элементов на вольфраме и на тантале.

Химическая природа и физическое состояние «подложки», на которой происходит выделение, может приобретать большое, а иногда и решающее значение. В этом смысле электрохимические процессы, ведущие к осаждению на электроде количеств вещества, недостаточно описаны для образования даже монокристаллического слоя, имеют некоторые

общие черты с явлениями адсорбции.

Опытами, например, было показано, что уравнение Нернста соблюдается при осаждении: RaE (Bi^{3+}) – до 10^{-16} М; Po – до 10^{-14} М; Ag^+ , Zn^{2+} – до 10^{-5} М.

Кроме уравнения Нернста для выражения потенциала известно эмпирическое уравнение Роджерса–Стеней для электрода, не полностью покрытого осаждаемым элементом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C \cdot \gamma}{\Delta S \cdot a}, \quad (4.133)$$

где γ – коэффициент активности ионов в растворе; C – концентрация ионов осаждаемого радиоактивного элемента в растворе; ΔS – доля поверхности электрода, покрытая осадком; a – термодинамическая активность осажденных атомов.

Однако ограниченность его применения очевидна вследствие ограниченных данных по значениям коэффициентов активностей индивидуальных ионов.

Кинетика электрохимического выделения радиоактивных элементов из разбавленных растворов

Ф. Жолио-Кюри получил уравнение, определяющее скорость электроосаждения радиоактивного элемента при данном потенциале, в следующем виде:

$$\frac{dN}{d\tau} = \alpha(N_0 - N) - \beta N, \quad (4.134)$$

где N – число осажденных атомов радиоактивного элемента в растворе; N_0 – первоначальное число атомов радиоактивного элемента в растворе; α , β – константы скоростей осаждения и растворения, зависящие от условий опыта.

Опыты, поставленные с полонием при его постоянной концентрации, показали постоянство скорости осаждения. Это указывает на независимость скорости осаждения от степени заполнения поверхности электрода осаждаемым элементом. Однако в условиях неполного заполнения поверхности величина β может являться функцией N .

Таким образом, соблюдение этих закономерностей указывает на применимость уравнения Нернста и наоборот.

Методы определения критических потенциалов

Выше было показано, что прямое определение потенциалов осаждения путем снятия поляризационной кривой (зависимость силы тока от напряжения) невозможно. Поэтому Хевлином и Панетом был разработан метод определения критических потенциалов радиоактивных элементов в сильно разбавленных растворах по кривым скорости осаждения. В этом методе изучается зависимость скорости осаждения из растворов определенной концентрации от потенциала электрода (рис. 4.34). Скорость осаждения определяется по количеству выделившегося за определенный интервал времени радиоактивного элемента (по радиоактивности осадка), практически по наклону кривой в координатах «активность осадка – время». Потенциал осаждения определяется экстраполяцией к оси абсцисс круто поднимающегося участка кривой осаждения; вследствие экстраполяции метод недостаточно точен ($\pm 0,03$ В).

Зивом и Синициной был разработан метод, исключаящий экстраполяцию (рис. 4.35). По этому методу снимается сначала кривая осаждения радиоактивного элемента при заведомо достаточно отрицательных потенциалах, а затем – кривая растворения осажденного радиоактивного элемента при понижении электродного потенциала ниже равновесного значения. Кривая осаждения–растворения имеет две ветви, пересечение которых на оси абсцисс отвечает потенциалу осаждения радиоактивного элемента. Точность определения потенциала составляет $\pm 0,002$ В, т.к. данные по интерполированию надежнее, чем при экстраполировании.

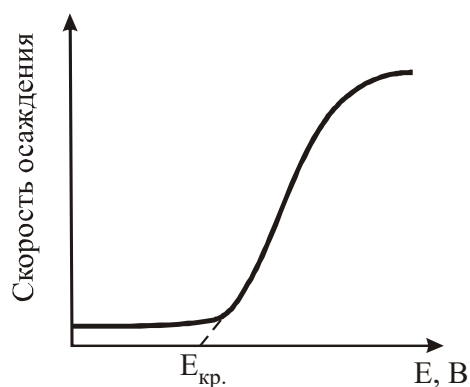


Рис. 4.34. Зависимость скорости осаждения от потенциала электрода

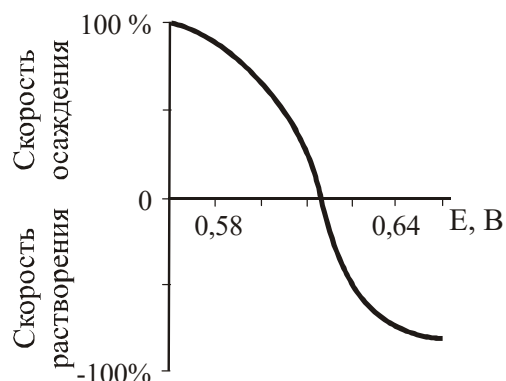


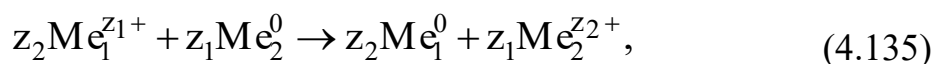
Рис. 4.35. Зависимость скорости осаждения полония от потенциала электрода

4.6.2 Применение электрохимических методов в радиохимии

4.6.2.1. Электрохимическое вытеснение (цементация)

Для разделения или выделения элементов может применяться метод электрохимического осаждения более благородного металла на менее благородном (в порядке расположения в ряду напряжений) при погружении последнего в раствор, содержащий ионы выделяемых металлов. Это явление носит название *цементации* (бестокового осаждения, т.е. *вытеснения металлов из растворов*); для его протекания необходима достаточная разность электродных потенциалов соответствующих пар ионных и элементных форм распределяющегося вещества. Возможно также выделение элементов методом *внутреннего электролиза*, являющегося частным случаем цементации.

Цементация основана на электрохимической реакции между металлом-цементатором и ионом вытесняемого металла и протекает по схеме:



где z_1 и z_2 – заряды катионов.

Цементацию широко используют в гидрометаллургии редких, рассеянных, благородных и цветных металлов преимущественно в следующих целях:

- 1) для очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей;
- 2) для выделения основного металла из раствора, например, извлечения золота цементацией на цинке.

Цементация – электрохимический процесс. Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Вытесняющий металл должен обладать более отрицательным электродным потенциалом, чем вытесняемый:

$$E_{\text{Me}_2} < E_{\text{Me}_1}.$$

Поскольку по мере выделения металла изменяется его концентрация, а, следовательно, и значение потенциала; процесс будет протекать до установления равновесия, когда $E_{\text{Me}_2} = E_{\text{Me}_1}$, или

$$E_{\text{Me}_1}^0 + \left[RT/(z_1 F) \right] \ln(a_{\text{Me}_1}^{z_1+}) = E_{\text{Me}_2}^0 + \left[RT/(z_2 F) \right] \ln(a_{\text{Me}_2}^{z_2+});$$

$$(RT/F)\ln(a_{\text{Me}_1}^{1/z_1}) - (RT/F)\ln(a_{\text{Me}_2}^{1/z_2}) = E_{\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1}^0;$$

$$\ln(a_{\text{Me}_1}^{1/z_1}/a_{\text{Me}_2}^{1/z_2}) = (E_{\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1}^0)F/(RT), \quad (4.136)$$

где $E_{\text{Me}_1}^0$ и $E_{\text{Me}_2}^0$ – стандартные потенциалы вытесняемого Me_1 и вытесняющего Me_2 металлов; a_{Me_1} и a_{Me_2} – активности ионов металлов в растворе; активности Me_1^0 и Me_2^0 приняты равными единице.

Рассчитанные по формуле (4.135) равновесные отношения активностей ионов для различных пар металлов приведены в таблице (4.10).

Таблица 4.10

Электродные потенциалы металлов и равновесные отношения $a_{\text{Me}_1}/a_{\text{Me}_2}$ для пар двухвалентных металлов

Me_2	Me_1	$\varphi^0, \text{В}$		$a_{\text{Me}_1}/a_{\text{Me}_2}$	Me_2	Me_1	$\varphi^0, \text{В}$		$a_{\text{Me}_1}/a_{\text{Me}_2}$
		Me_2	Me_1				Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	$1,0 \cdot 10^{-33}$	Cu	Hg	+0,34	+0,798	$1,6 \cdot 10^{-16}$
Fe	Cu	-0,440	+0,34	$1,3 \cdot 10^{-27}$	Zn	Cd	-0,763	-0,402	$3,2 \cdot 10^{-13}$
Ni	Cu	-0,23	+0,34	$2,0 \cdot 10^{-20}$	Zn	Fe	-0,763	-0,763	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Zn	Ni	-0,763	-0,23	$5,0 \cdot 10^{-19}$	Co	Ni	-0,270	-0,23	$4,0 \cdot 10^{-2}$

Согласно приведенным данным, некоторые металлы можно практически полно выделить из растворов (например, золото, медь на цинке и железе, никель на цинке). Однако следует учитывать, что термодинамическое равновесие часто не достигается вследствие кинетических затруднений. Например, железо практически не цементируется на цинке при комнатной температуре, так как очень мала скорость процесса. Существенное влияние может оказывать связывание ионов металлов в прочные комплексы. Это приводит к сдвигу потенциала в отрицательную сторону и малой скорости процесса, которая зависит от разности потенциалов цементируемого и цементирующего металлов. При образовании комплексов ионов концентрация свободных ионов металла в растворе, необходимая для расчета потенциала цементирующего металла, уменьшается и определяется как описано выше.

При погружении металла-цементатора в раствор, содержащий ионы вытесняемого металла, начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого на поверхности цементирующего металла образуются участки, покрытые вытесняемым металлом (катод-

ные участки). Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс – ионизация атомов вытесняющего металла.

Атомы на поверхности металла энергетически неравноценны. Различия в уровнях энергии могут быть связаны с присутствием посторонних атомов в твердом растворе, периодическими флуктуациями, обусловленными тепловыми колебаниями атомов, дефектами в кристаллической решетке. Катодные участки, очевидно, будут преимущественно возникать в тех местах (точках) поверхности, где расположены атомы с более высоким электродным потенциалом. Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны с анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов вытесняемого металла (рис. 4.36).

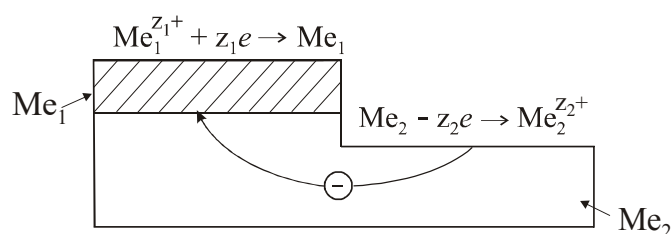


Рис. 4.36. Схема процесса цементации

Внутренней цепью такого короткозамкнутого элемента служит раствор электролита, омическое сопротивление которого зависит от концентрации ионов в растворе.

После образования катодных участков осаждение металла продолжается преимущественно на этих участках и в течение осаждения основной массы металла анодные и катодные участки разграничены. Осаждение металла на уже образовавшихся катодных участках энергетически выгоднее, так как не требуется затрата энергии на образование зародышей новой фазы.

Процесс цементации состоит из тех же последовательных стадий, что и процесс электролиза:

- 1) доставки ионов к катодной поверхности (и отвода ионов от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;
- 2) электрохимического превращения (т.е. разряда ионов на катодных участках, ионизации – на анодных участках);
- 3) электрокристаллизации (роста существующих или образования новых кристаллов на поверхности катода).

Цементация может быть использована и для выделения радиоактивных элементов. Так, полоний выделяется на меди, железе, никеле, серебре, висмуте; RaE(Bi) – на никеле, радиоактивная медь – на цинке и

т.д. Возможно и разделение элементов методом цементации: например, Po можно отделить от Pb (RaD) и Bi (RaE) осаждением на серебряном электроде, т.к. Po (RaF) более благороден, чем Ag, а Bi и Pb в ряду напряжений находятся в более электроотрицательной области по сравнению с серебром.

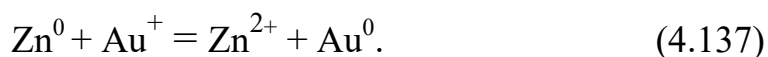
Метод цементации в радиохимии используется для аналитических целей (радиометрические определения) и для глубокой очистки сбросных растворов от радионуклидов.

4.6.2.2. Внутренний электролиз

Этот метод является частным случаем цементации и получил такое название потому, что выделение металла происходит здесь внутри работающего гальванического элемента без внешнего источника электроэнергии.

В качестве материала для анода в этом элементе используется менее благородный металл с более электроотрицательным нормальным электродным потенциалом, чем у определяемого металла. Можно показать, что остаточная концентрация ионов определяемого металла будет при этом весьма мала и, следовательно, этот метод вполне пригоден для целей выделения и разделения элементов, а также для количественного анализа.

При введении в раствор, содержащий ионы золота, металлического цинка последний будет вытеснять золото из раствора в соответствии с уравнением:



Нормальный электродный потенциал цинка $E_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$. Если концентрация ионов этого металла к концу выделения золота составит 1 г-ион/л, то потенциал золота в этом растворе будет равен этой же величине, так как процесс осаждения его прекратится, очевидно, тогда, когда электродные потенциалы этих металлов сравняются.

Остаточную концентрацию ионов золота можно подсчитать, подставив соответствующие цифры в уравнение Нернста:

$$-0,763 \text{ В} = 1,96 \text{ В} + 0,058 \lg [\text{Au}^+], \quad (4.138)$$

где 1,96 В – нормальный электродный потенциал золота, а $[\text{Au}^+]$ – остаточная концентрация ионов золота в растворе. Из этого уравнения следует, что $\lg[\text{Au}^+] = -31$, и, следовательно, концентрация ионов золота может быть снижена до 10^{-31} г-ион/л. При этом исходное содержание золота в растворе, очевидно, составляло 1 г-ион/л. Следует заметить,

что чем меньше исходная концентрация выделяемого металла, тем отрицательнее будет потенциал, соответствующий концу процесса выделения, а, следовательно, меньше и остаточная концентрация. Ясно также, что применение более электроотрицательного металла позволяет высадить вытесняемый ион из раствора с еще большей полнотой.

При практическом применении описываемого метода для аналитических целей выделение определяемого металла, естественно, не производят прямо на поверхности металла, служащего отрицательным полюсом элемента – анодом. Такое выделение не обеспечивает получение осадка нужного качества. Кроме того, следует иметь в виду, что как только поверхность введенной пластинки или проволоки вся покроется осаждаемым металлом, дальнейшее выделение его прекратится. Поэтому на практике пластинку металла, служащего анодом, присоединяют к специальному катоду, в качестве которого здесь, как и при обычных электровесовых аналитических определениях, применяют платиновую сетку. При таком способе проведения процесса поверхность анода остается свободной, а металл ровным и плотным слоем осаждается на платиновой сетке.

Однако такое простейшее техническое оформление внутреннего электролиза, когда соединенные вместе анод и катод погружаются в исследуемый электролит, где их ничто не разделяет, возможно, только в тех случаях, когда концентрация осаждаемого металла не превышает некоторой определенной, характерной для него величины.

В противном случае наступает явление цементации – выделение металла непосредственно на поверхности анода. То количество металла, которое выделяется на аноде, не может быть учтено, и поэтому цементация при электроаналитических определениях должна быть исключена.

Для большинства выделяемых металлов цементация наступает при их концентрациях от десятков до сотен миллиграммов в литре.

Цементация ускоряется, когда в металле, применяемом в качестве анода, имеются включения более электроположительного металла. Поэтому применяемые аноды должны изготавливаться из достаточно чистых металлов.

Работать с более высокими концентрациями позволяет применение диафрагм – перегородок, позволяющих отделить катод от анода – катодное пространство от анодного (католит от анолита). В этом случае ионы осаждаемого металла, естественно, не попадают в анолит и осаждаются только на платиновом катоде. При работе с диафрагмами исследуемым раствором заполняют катодное пространство, а в анодное помещают какой-либо хорошо проводящий электролит.

Метод внутреннего электролиза привлекателен своей простотой. При этом следует иметь в виду не только сравнительную несложность аппаратного оформления процесса, но и коренные электрохимические упрощения в протекании электролиза.

При применении внутреннего электролиза анодный процесс всегда состоит в простом электрохимическом растворении анода, а катодный процесс – в выделении более благородного элемента. Путем подбора анода, а также соответствующего состава электролита, используя процессы комплексообразования, можно применить внутренний электролиз для весьма тонких разделений, затруднительных при работе по другим методам.

Металл для анода подбирают таким образом, чтобы в данной среде потенциал его E_A оказался отрицательнее потенциала одного из выделяемых металлов E_1 и положительнее второго E_2 :

$$E_2 < E < E_1.$$

Тогда при применении анода из этого металла из раствора будет выделен только металл с потенциалом E_1 . Металл с потенциалом E_2 может быть выделен с применением анода из более электроотрицательного металла. Так, например, в нейтральной среде имеет место неравенство:

$$E_{Zn} < E_{Ni} < E_{Cu}$$

Поэтому никелевый анод пригоден в этих условиях для отдельного выделения меди в присутствии цинка.

При правильном подборе материала для анода внутренний электролиз может быть использован для аналитического определения таких малых количеств содержащихся в растворе металлов, которые лежат за пределами возможностей обычного электроанализа.

4.6.2.3. Электролитическое выделение и разделение микрокомпонентов

Электролитическое выделение урана и трансурановых элементов нашло широкое применение в технологической практике. К числу существенных преимуществ электролитических методов относится возможность выделения их в виде плотных однородных тонких слоев на катоде и возможность отделения слабогидратирующихся элементов и элементов, не выделяющихся на катоде при потенциале выделения водорода.

Разделение с помощью электролиза основано на способности ионов восстанавливаться при определённых потенциалах в соответ-

ствии с положением в ряду напряжений. Если эти потенциалы заметно различаются, то можно последовательно выделить разделяемые ионы на катоде в виде металлов или на аноде в виде оксидов (гидроксидов). Успех разделения и выход РАИ зависят от плотности тока, температуры, состава электролита, материала электрода. Поэтому, подбирая соответствующие условия (кислотность, комплексообразование), можно смещать потенциалы выделения для увеличения селективности. Для осаждения РАИ с критическим потенциалом, более отрицательным, чем потенциал выделения водорода, применяют катоды с высоким перенапряжением водорода (ртуть, свинец).

Электролитические методы применяются для количественного выделения индикаторных количеств урана, нептуния, плутония и других актиноидов из растворов, а также для подготовки проб к радиометрическому определению. Электролитические ячейки обычно выполнены из платины, в них корпус служит анодом, а катодом – тоже платиновый электрод. В такой ячейке можно работать при любом интервале рН без потерь радиоактивного элемента за счет адсорбции на стенках, что происходит в стеклянных электролизерах вследствие образования гелей кремниевой кислоты.

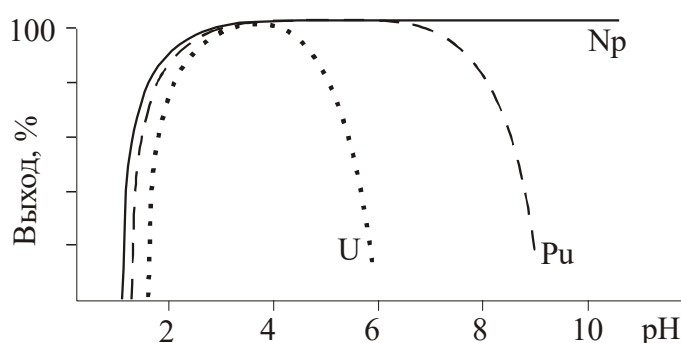
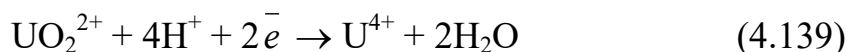


Рис. 4.37. Зависимость выхода элементов от рН раствора при электрохимическом выделении

Выделение урана и трансурановых элементов не зависит от вида аниона электролита. В зависимости от рН раствора выход элементов может существенно изменяться (рис. 4.37). Этим методом можно избирательно количественно выделять U, Pu, Np из растворов, содержащих очень большие избытки Fe^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} .

4.6.2.4. Электрохимическое окисление и восстановление

Многие редкие, рассеянные и радиоактивные элементы поливалентны, поэтому в химии урана и трансурановых элементов большое значение приобрели электролитические методы окисления и восстановления. Так, в технологии UF_4 применяется предварительное электролитическое восстановление уранила до урана ($4+$) в сульфатных растворах при повышенной кислотности :



с последующим осаждением тетрафторида урана; при небольшой кислотности (рН около 5,5) из растворов сульфата уранила можно выделить диоксид урана в виде тонкой плотной и однородной пленки:



Удобны эти методы для получения Рн и других элементов в определенном валентном состоянии, причем они используются как в технологической, так и в аналитической практике.

4.6.2.5. Электрохимические методы изучения свойств радиоактивных изотопов

Электрохимические методы могут применяться не только для решения задач выделения и разделения радиоактивных изотопов. По электромиграции удобно изучать состояние радиоактивных изотопов в растворах (рис. 4.38).



Рис. 4.38. Схема установки для изучения электромиграции ионов актиноидов

Этот метод сыграл важную роль в изучении химии актиноидов. Применение метода основано на том, что скорость и направление переноса ионов в растворе под действием электрического поля непосредственно зависит от величины и знака заряда ионов, а также их размеров. Поэтому всякое изменение состояния элемента в растворе, вызванное комплексообразованием, окислительно-восстановительными

процессами, полимеризацией и т.д., должно отразиться на электромиграционном поведении элемента.

Многие актиноиды существуют в водных растворах как в виде простых, так и в виде комплексных ионов (катионных и анионных), при этом один и тот же элемент может присутствовать в растворе одновременно в разных ионных формах.

Миграция может применяться для идентификации ионных форм, для вычисления констант устойчивости комплексных ионов, для разделения смесей радиоактивных элементов.

В качестве иллюстрации первого процесса можно рассмотреть результаты переноса тока ионами плутония (3+), (4+) (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Перенос тока ионами плутония (3+) и (4+)

Концентрация кислоты, М	Миграция плутония (4+) к катоду, %			Миграция плутония (4+) к аноду, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
0,1 М	-	-	25	-	-	75
1 М	99,95	99,5	1	0,05	0,5	99
4 М	93,5	99,0	0	6,5	1,0	100
10 М	0,4	1,2	0	99,6	98,8	100
	Pu ³⁺		Pu ⁴⁺	Pu ³⁺		Pu ⁴⁺
0,5 М H ₂ SO ₄	97		6	3		94
1 М H ₂ SO ₄	46		1	54		99

Таким образом, исследование процесса переноса током позволяет установить наличие комплексообразования и оценить границы существования анионных и катионных форм в конкретных растворах. Такого рода сведения оказываются чрезвычайно полезными при разработке методов выделения и разделения урана и трансурановых элементов.

Контрольные вопросы к разделу 4.6

1. Каковы особенности электрохимического выделения РАИ из бесконечно разбавленных растворов?
2. Почему не всегда применимо уравнение Нернста для описания электрохимического равновесия?
3. Что является критерием применимости уравнения Нернста для бесконечно разбавленных растворов?
4. Что такое критический потенциал осаждения?
5. Как можно определить критический потенциал?
6. Для каких целей применяются электрохимические методы в

радиохимии?

7. Что такое цементация?
8. Что является проводниками первого и второго рода при цементации?
9. Перечислите стадии процесса цементации.
10. Какие свойства РАИ могут быть изучены электрохимическими методами?

4.7. Распределение радиоактивных благородных газов между твердой и газовой фазами

С развитием атомной промышленности газообразные радиоактивные вещества привлекли к себе большое внимание в связи с возможностью их использования в следующих целях:

- 1) получение препаратов радиоактивных благородных газов и получение разного рода источников;
- 2) обеспечение техники безопасности;
- 3) изучение распространения газообразных радиоактивных веществ в атмосфере.

Поскольку приходится иметь дело преимущественно с радиоактивными благородными газами (являющимися микрокомпонентами), то далее рассмотрены закономерности их распределения между твердой и газовой фазами.

Первые систематические исследования закономерностей распределения газообразных радиоактивных веществ между твердой и газовой формами были проведены Б.А. Никитиным с сотрудниками в Радиовом институте Академии Наук СССР (РИАН им. В.Г. Хлопина, г. Санкт-Петербург). В настоящее время можно дать следующую классификацию процессов распределения по признаку, характеризующему состояние радиоактивных благородных газов в твердой фазе:

- 1) образование молекулярных (клатратных) соединений;
- 2) адсорбция радиоактивных газов на поверхности твердой фазы;
- 3) фиксация радиоактивных газов на твердых носителях.

Некоторые радиоактивные изотопы образуют летучие соединения, например, UF_6 , PuF_6 . В случае бесконечного разбавления их поведение в процессах дистилляции описывается известным законом Генри и поэтому летучие химические соединения этих элементов здесь не рассматриваются.

4.7.1. Молекулярные соединения благородных газов (клатраты)

Прежде всего их не следует путать с относительно недавно полученными соединениями типа XeF_6 , XeF_4 , XeF_2 , которые являются твердыми соединениями, обладающими заметной летучестью, увеличивающейся от дифторида к гексафториду ксенона.

Предварительно необходимо кратко рассмотреть свойства благородных газов, особенно в конденсированном состоянии, поскольку здесь рассматриваются процессы распределения между газовой и твердой фазами.

Кристаллы благородных газов по своей структуре являются наиболее простыми. Если частицами, образующими кристалл, являются целые молекулы (в данном случае – одноатомные), то они связываются в кристалле межмолекулярными силами. Т.к. силы эти во много раз слабее, чем силы, связывающие частицы в ионных, атомных или металлических кристаллах, то молекулярные кристаллы обладают малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения, значительной летучестью ($t_{\text{пл.}} = -71^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -61,8^\circ\text{C}$ у Rn).

Хотя решетка у инертных газов образована атомами инертного газа, однако по характеру связей она относится к молекулярным, а не к атомным решеткам, т.к. валентные силы никакой роли в образовании этих кристаллов не играют. Обладая шарообразной формой и шаровой симметрией взаимодействия, атомы этих газов при кристаллизации образуют энергетически наиболее выгодную в этом случае кубическую гранецентрированную решетку, обладающую плотнейшей укладкой атомов.

Первое соединение (молекулярное) инертных газов – кристаллогидрат аргона – получил Вийяр в 1896 г. Затем Форкран в 1923 г. синтезировал гидраты криптона и ксенона. Попытки получить такие соединения для радона были безуспешны.

В 1938 г. Б.А. Никитин предложил новый способ изучения неустойчивых соединений инертных газов, основанный на явлении изоморфной сокристаллизации. Методами соосаждения и перекристаллизации летучего гидрида в атмосфере благородного газа ему удалось получить изоморфные смеси Rn-HCl , $\text{Rn-H}_2\text{S}$, Rn-HBr , Ar-HCl .

Для образования смешанных кристаллов необходимо, чтобы молекулы компонентов имели близкие размеры и форму и сходные по своим составляющим ван-дер-ваальсовы силы. Не нарушая кристаллической решетки твердого благородного газа, часть его атомов в решетке можно заменить атомами другого благородного газа или его аналога.

Наличие дипольного момента у летучих соединений HCl , HBr и

т.д. не вызывает деформации их кристаллической решетки. Они так же, как и инертные газы, имеют кубическую гранецентрированную решетку. Связь в кристалле, несмотря на относительно большой дипольный момент, обусловлена главным образом дисперсионными (Лондоновскими) силами. Для летучих гидридов, дипольный момент которых сказывается на структуре кристаллической решетки, как, например, воды и аммиака, Никитин не получил изоморфной смешиваемости с аргоном и радоном. Были получены изоморфные смеси радона с сернистым ангидридом, радона с углекислым газом и др.

Путь к получению молекулярных соединений газов дает сформулированное в 1940 г. Никитиным *правило аналогии*: *если два вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размерам и по форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные молекулярные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы.*

Методом изоморфного соосаждения Никитин получил гидрат радона – первое молекулярное соединение этого газа. Атомы радона обладают наибольшей поляризуемостью в группе благородных газов, поэтому он должен давать наиболее устойчивое соединение с водой. Он установил, что распределение вещества между твердой и газовой фазами в случае образования молекулярного соединения подчиняется известному закону Бертло–Нернста.

Никитин показал, что при совместном осаждении гидратов радона и сероводорода или гидрата SO_2 при действии этих газов на лед и при их перекристаллизации радоном обогащается твердая фаза. Формулы гидратов SO_2 и H_2S установлены ранее: на одну молекулу газа приходится 6 молекул воды. Поскольку радон распределяется между газовой фазой и кристаллами $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) по закону Бертло–Нернста, то естественно считать, что радон образует с водой аналогичное молекулярное соединение $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Коэффициент кристаллизации радона D для системы $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $-3,5^\circ\text{C}$ равен 0,57, а для системы $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при той же температуре равен 2,4. Этим же методом изоморфного соосаждения Никитин получил гидрат неона $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и молекулярные соединения радона с фенолом и толуолом типа $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Упомянутые соединения относятся к классу *молекулярных соединений включения*, в которых одна молекула или система молекул включает в себя другую молекулу без образования каких-либо главных или побочных валентностей. Таким образом, эти соединения предпола-

гают наличие стехиометрически заполненных полостей в молекулярных структурах вещества. Среди них особое место занимают *клатратные* соединения, в которых полости возникают в процессе образования кристаллической решетки вещества и имеют вид замкнутых ячеек.

Таким образом, *клатраты* – это соединения, образованные путем включения молекул (называемых гостями) в полости каркаса, состоящего из молекул другого сорта (называемых хозяевами) или в полость одной большой молекулы-хозяина. В ряде работ было показано, что термодинамически клатраты можно рассматривать как твердые растворы включаемого компонента в метастабильной решетке растворителя.

В 1950 г. Пауэлл получил несколько соединений благородных газов с гидрохиноном ($C_6H_4(OH)_2$), отнесенных к клатратам на основании рентгеноструктурного анализа. Практическое значение они приобрели как наиболее устойчивые из всех молекулярных с неспецифическими силами взаимодействия. Так, клатрат криптона с гидрохиноном вполне устойчив при комнатной температуре (за сутки выделяется $\sim 10^{-3}$ % активности). Попытки получить клатраты гидрохинона с гелием и неоном оказались безуспешными.

4.7.2. Адсорбция газообразных радиоактивных веществ твердыми поглотителями

Исследование адсорбционного поведения радиоактивных газов началось с изучения поведения радона (1906г., Резерфорд, на активированном угле).

С развитием атомной техники проблема оздоровления условий труда персонала урановых рудников и заводов по обогащению и химической переработке урановой руды, связанная с поглощением радиоактивных благородных газов, стала весьма актуальной. Одновременно проводились исследования адсорбции ксенона и криптона с целью получения их из воздуха адсорбционным методом. Технология производства препаратов радиоактивных благородных газов также основывается на адсорбционных процессах.

В работах по адсорбции радиоактивных благородных газов изучались различные аспекты процесса:

- природа и структура адсорбента;
- влияние природы газов-носителей;
- кинетика и динамика адсорбции;
- хроматографическое разделение смесей благородных газов;
- разработка технологических схем адсорбции и т.д.

Выбор наиболее эффективного адсорбента применительно к каждой конкретной задаче является одной из основных задач исследований. Ассортимент адсорбентов очень велик, а свойства их весьма разнообразны. В промышленных масштабах выпускаются многие типы активированных углей, силикагелей, цеолитов (молекулярных сит), пористых стекол и т.д. В ряде работ показано, что многие активированные угли по своей эффективности значительно превосходят природные адсорбенты (приблизительно в 10 раз выше, чем у цеолитов (молекулярных сит), и почти в 20 раз – чем у силикагелей). Поэтому на практике минеральные сорбенты применяют лишь при наличии дополнительных требований (негорючесть, легкость регенерации, радиационная стойкость и т.д.).

Радиоактивный газ в изучаемых системах является микрокомпонентом, поэтому считается, что его распределение подчиняется законам мономолекулярной адсорбции. В широком интервале температур адсорбция радиоактивных благородных газов характеризуется линейной изотермой.

Для сравнительной характеристики эффективности адсорбентов различной природы и пористой структуры используется коэффициент адсорбции Γ :

$$\Gamma = a/C, \quad (4.141)$$

где a – количество адсорбированного радиоактивного благородного газа на 1 г адсорбента; C – равновесная концентрация радиоактивного благородного газа в газовой фазе.

Определяют коэффициент адсорбции в большинстве случаев хроматографически (a – по разности концентраций радиоактивного газа до и после контакта с сорбентом (с известной массой) и далее – Γ).

Адсорбция радиоактивного газа существенно зависит от температуры, эта зависимость обычно описывается в форме уравнения Аррениуса:

$$\Gamma = A e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (4.142)$$

где A – const; Q – теплота адсорбции; T – температура.

Из этого уравнения следует, что зависимость $\ln \Gamma = f(1/T)$ является линейной (рис. 4.39).

Теплоты адсорбции, рассчитанные по тангенсам углов наклона прямых, приведены на том же рисунке; из этих данных видно и влияние природы газа носителя на адсорбцию радиоактивных благородных газов.

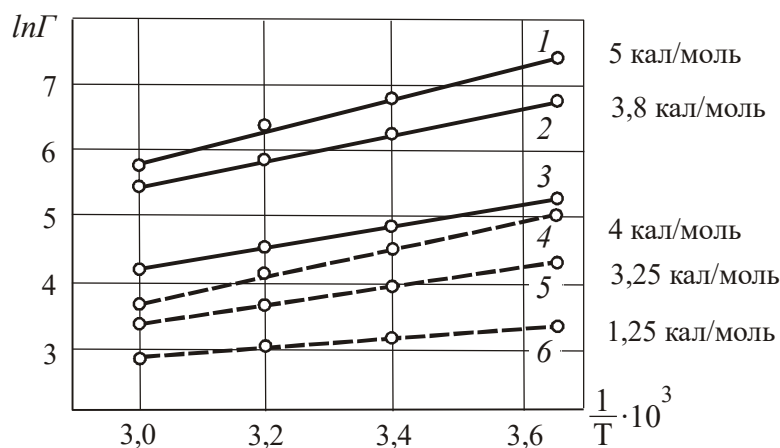


Рис. 4.39. Зависимость коэффициента адсорбции Xe и Kr из воздуха, гелия и углекислого газа от температуры на активированном угле марки БАУ: 1 – Xe в среде гелия; 2 – Xe в среде воздуха; 3 – Xe в среде CO₂; 4 – Kr в среде гелия; 5 – Kr в среде воздуха; 6 – Kr в среде CO₂

В хроматографии, а также в технологических процессах очистки газов, большое значение имеет избирательность адсорбции отдельных компонентов смеси. Теория адсорбции смесей газов в настоящее время далеко не совершенна. В этом случае для интерпретации экспериментальных данных прибегают чаще всего к уравнениям изотермы адсорбции Лэнгмюра, поскольку радиоактивные благородные газы являются микрокомпонентом, т.е. имеет место монослойная адсорбция:

$$a = \kappa \frac{BC}{1 + BC}, \quad (4.143)$$

где a – количество адсорбированного радиоактивного вещества; приходящееся на 1 г сорбента; C – концентрация радиоактивного вещества; κ , B – const.

При $C \rightarrow 0$ $a = \kappa BC$, т.е. количество адсорбированного вещества прямо пропорционально его концентрации в газовой фазе, при этом изотерма адсорбции является линейной и выходит из начала координат. При $C \rightarrow \infty$ $a = \kappa$, т.е. количество адсорбированного вещества не зависит от его концентрации в газовой фазе; изотерма адсорбции является линейной и параллельна оси абсцисс.

В случае адсорбции смеси газов на одном адсорбенте пользуются коэффициентом избирательности:

$$U = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} + \frac{B_1}{B_2}, \quad (4.144)$$

где индексы (1) и (2) относятся к первому и второму компонентам. При $U > 1$ сорбент селективен к компоненту (1).

На коэффициент избирательности мало влияет элемент, слабо сорбирующийся на данном сорбенте. И наоборот, лучше сорбирующийся элемент, даже в меньшей концентрации, сильно понижает адсорбцию другого и придает его изотерме линейный характер.

В заключение следует остановиться на сдвиге адсорбционного равновесия при радиоактивном распаде молекул адсорбированного газа. При адсорбции короткоживущих изотопов радиоактивных благородных газов время защитного действия адсорбционного фильтра возрастает вследствие того, что продукты распада являются, как правило, твердыми нелетучими веществами (для радона это радиоактивные короткоживущие изотопы полония, висмута и свинца, конечными продуктами распада которых являются стабильные изотопы свинца-206; 207; 208 в зависимости от родоначальника радиоактивного семейства) и поглощаются практически необратимо.

Долгоживущие радиоактивные благородные газы практически не смещают равновесие адсорбции.

4.7.3. Фиксация радиоактивных газов на твердых носителях

К настоящему времени выполнены исследования по фиксации криптона на твердых носителях. Интерес к такого рода соединениям вызван поисками метода получения устойчивых источников криптона-85. Незначительная биологическая активность и большой период полураспада Kr^{85} делают его удобным β -источником.

При получении криптонатов фиксация криптона на твердых носителях достигается различными методами:

1) ионная бомбардировка (атомы Kr сначала ионизируются, затем под действием ускоряющего напряжения ускоряются и внедряются в твердое тело;

2) внедрение атомов Kr под действием высоких температур и давлений.

В обоих случаях получается стабильной при обычных условиях источник: атомы Kr^{85} концентрируются в поверхностном слое на глубине ~ 1 мкм.

Контрольные вопросы к разделу 4.7

1. Что такое молекулярные соединения радиоактивных благородных газов?
2. Сформулируйте правило аналогии Никитина.
3. Приведите классификацию процессов распределения благородных газов между твердой и газовой фазами.
4. Какие факторы влияют на адсорбцию благородных газов?
5. Проанализируйте уравнение Ленгмюра.
6. Объясните сдвиг равновесия при адсорбции радиоактивных благородных газов.
7. Назовите методы фиксации радиоактивных благородных газов на твердых носителях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах – Минск: Наука и техника, 1978. – 224 с.
2. Вдовенко В.М. Современная радиохимия – М.: Атомиздат, 1969. – 544 с.
3. Краткий курс радиохимии по ред. Николаева А.В. – М.: Высшая школа, 1969. – 334 с.
4. Старик Е.И. Основы радиохимии. – Л.: Наука, 1969. – 647с.
5. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация – М.: Химия, 1975. – 280 с.
6. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова Н.А. Радиохимия. Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1987. – 271 с.
7. Радиохимия и химия ядерных процессов. Под ред. Мурина А.Н., Нефедова В.Д., Шведова В.П. – Л.: ГНТИХЛ, 1960. – 784с.
8. Мурин А.Н. Физические основы радиохимии – М.: Высшая школа, 1971. – 228с.
9. Несмеянов А.Н. Прошлое и настоящее радиохимии – Л.: Химия, 1985. – 168 с.
10. Несмеянов А.Н. Радиохимия. – 2-е изд. – М.: Химия, 1978. – 560 с. Келлер К. Радиохимия. Пер. с нем / Под ред. Б.Ф. Мясоедова – М.: Атомиздат, 1978. – 198 с.
11. Переработка топлива энергетических реакторов: Пер. с англ. / Под ред. проф. В.Б. Шевченко – М.: Атомиздат, 1972. – 263с.
12. Громов В.Б. Химическая технология облученного ядерного топлива – М.: Атомиздат, 1971. – 448с.
13. Громов В.Б., Савельева В.И., Шевченко В.Б. Химическая Технология трансплутониевых элементов / Николаев В.М., Карелин Е.А., Кузнецов Р.А., Торопов Ю.Г. – Димитровград.: ГНЦ РФ НИИАР, 2000. – 359 с.
14. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива – М.: Изд-во Атомэнергоиздат, 2006 – 576 с.
15. технология облученного ядерного топлива – М.: Атомиздат, 1983. – 352 с.
16. Шведов В.П., Седов В.Н. и др. Ядерная технология – М.: Атомиздат, 1979. – 336 с.
17. Герфорд Л., Кох Г. Практиум по радиохимии – М.: Издательство, 1963.
18. Популярная библиотека химических элементов / Сост. В.В. Станцо, М.В. Черненко. Кн. 1, 2. – М.: Наука, 1983.

19. Погодин С.А., Либман Э.П. Как добыли советский радий – М.: Атомиздат, 1977. – 247 с.
20. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
21. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена: пер. с нем. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1967. – 490 с.
22. Ионообменные методы очистки веществ / Под редакцией Чикина Г.А., Мягкого О.А. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 368 с.
23. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков С.В. Ионообменное оборудование атомной промышленности. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 248 с. : ил.
24. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: Издат. дом «Руда и Металлы», 2006. – 396 с.
25. Егоров Е. В., Макарова С. Б. Ионный обмен в радиохимии – М. : Атомиздат, 1971. — 406 с.
26. Основы жидкостной экстракции / Под редакцией Ягодина А.Г. М.: Химия, 1981. – 400 с.
27. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии – М.: Metallurgia, 1982. – 375 с.
28. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований – М.: ИздАТ, 2004.
29. Технология трансплутониевых элементов / Николаев В.М., Карелин Е.А., Кузнецов Р.А., Торопов Ю.Г. – Димитровград.: ГНЦ РФ НИИАР, 2000. – 359 с.
30. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива – М.: Изд-во Атомэнергоиздат, 2006 – 576 с.
31. Землянухин В.И., Ильенко Е.И. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС – М.: Энергоиздат, 1989. – 280 с.
32. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
33. Белослудов В.Р., Дядин Ю.Я., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1991. – 129 с.

Учебное издание

ЖЕРИН Иван Игнатьевич
АМЕЛИНА Галина Николаевна

ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ, МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Выпускающий редактор *Т.С. Савенкова*
Редактор *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Отпечатано в издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством представленного
оригинал-макета

Подписано к печати 29.12.2009. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. Уч.-изд. л. ..
Заказ 1825-10. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008

Издательство ТПУ, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822)56-35-35, www.tpu.ru