

Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии

Лекция 4

ИСТИННЫЕ И ПСЕВДО-КОЛЛОИДЫ

НЕДОБУХ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

Доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии ФТИ

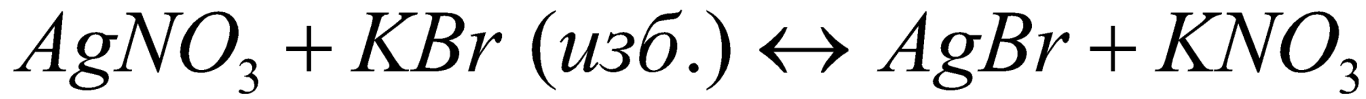
Содержание лекции

Истинные и псевдоколлоиды: определение, условия образования. Условия образования истинных коллоидов для случая мономерного гидролиза.

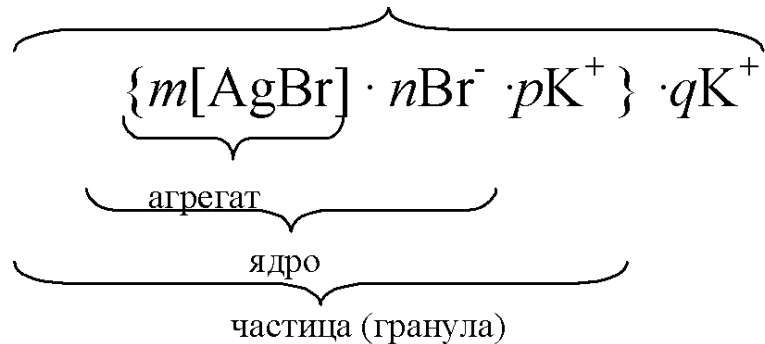
Природа процессов, приводящих к образованию псевдоколлоидов. Современные взгляды на природу радиоколлоидов. Роль процессов коллоидообразования в радиохимии и химической технологии.

Истинные и псевдоколлоиды

Простейшая модель строения коллоидной частицы



мицелла



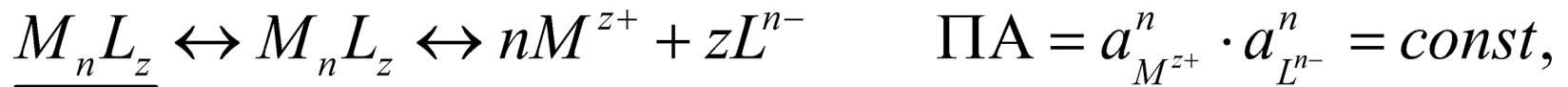
$$m \gg n, n = p + q.$$

Коллоидные частицы, агрегаты которых состоят из радионуклидов, называются **истинными радиоколлоидами**.

Если радионуклид занимает любое место в двойном электрическом слое (потенциалопределяющих ионов или противоионов) и не входит в состав агрегата, то он образует **псевдоколлоид**.

Истинные коллоиды

Для оценки возможности образования истинных коллоидов необходимо провести анализ термодинамических равновесий в системе осадок труднорастворимого соединения $M_n L_z$ – водный раствор.



a – активность.

В случае разбавленных растворов, при $t = \text{const}$ можно перейти к произведению растворимости

$$\text{ПР} = [M^{z+}]^n \cdot [L^{n-}]^z;$$

$$[M^{z+}] = \alpha_{M^{z+}} \cdot C_M, \quad [L^{n-}] = \alpha_{L^{n-}} \cdot C_L;$$

$$C_M = nC_p; \quad C_L = zC_p$$

Термодинамическая вероятность образования осадка $M_n L_z$

$$\text{ПР} = (\alpha_M n C_p)^n \cdot (\alpha_L z C_p)^z \quad \alpha_L = \frac{k_{\partial n} h^{-n}}{\sum_{i=0}^n k_{\partial i} h^{-i}}$$

$$\lg \text{ПР} = n(\lg \alpha_M + \lg n + \lg C_p) + z(\lg \alpha_L + \lg z + \lg C_p)$$

$$\lg C_p = \frac{1}{n+z} \lg \text{ПР} - \frac{n}{n+z} (\lg \alpha_M + \lg n) - \frac{z}{n+z} (\lg \alpha_L + \lg z)$$

Если растворимость меньше общей концентрации металла в растворе ($C_p < C_0$), то раствор является пересыщенным и образование истинных коллоидов является термодинамически вероятным. При $C_p > C_0$ раствор является ненасыщенным и образования истинных коллоидов ожидать не следует.

Условия образования осадков гидроксидов для случая моноядерного гидролиза

Уравнение растворимости для гидроксида металла со стехиометрической формулой $M(OH)_z$ будет иметь вид:

$$\text{ПР}_\Gamma = [M^{z+}] \cdot [OH^-]^z = \alpha_M \cdot C_p \cdot K_W^z \cdot h^{-z}$$

$$C_p = \frac{\text{ПР}_\Gamma}{\alpha_M \cdot K_W^z \cdot h^{-z}}$$

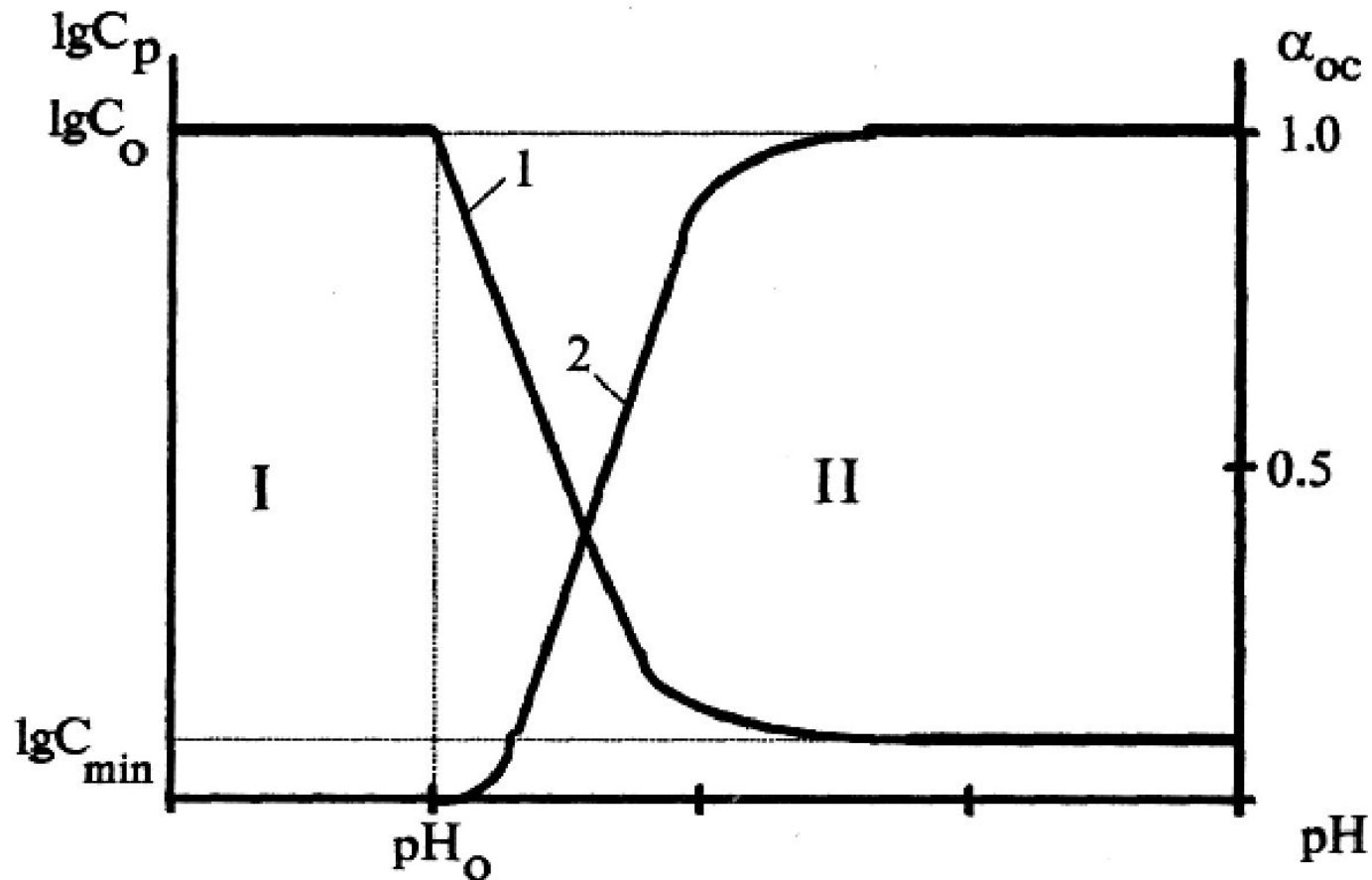
$$\lg C_p = \lg \text{ПР}_\Gamma - z \lg K - z pH - \lg \alpha$$

где $K = h \cdot [OH^-]$, h – концентрация $[H^+]$, ПР_Γ – произведение растворимости $M(OH)_z$.

Доля истинных коллоидов в растворе в зависимости от рН (для гидроксидов) или от концентрации лиганда в растворе:

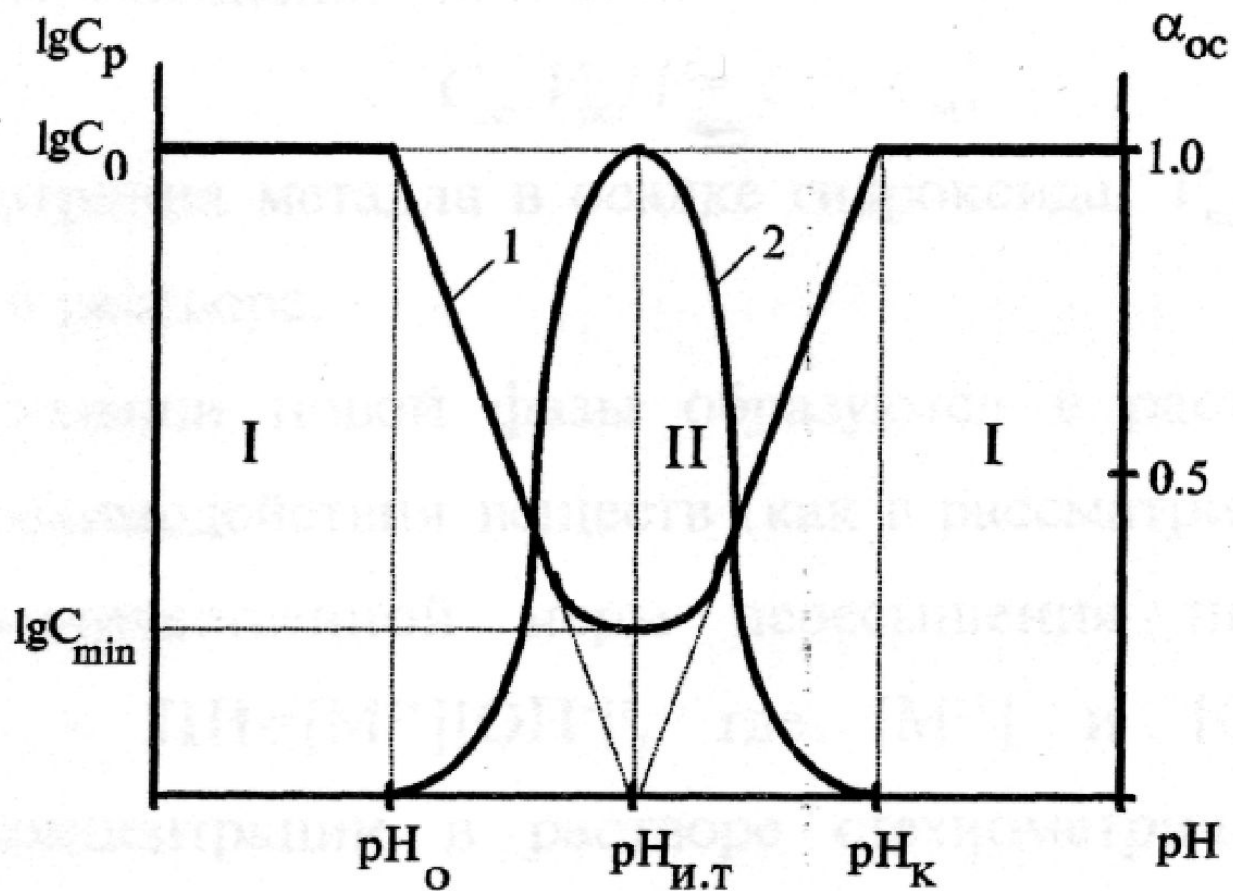
$$\alpha_{ИК} = \frac{C_0 - C_p}{C_0}$$

Кривые растворимости (1) и осаждения (2) для неамфотерного гидроксида



$$N = z, 0 \leq i \leq N \quad C_{L_i} = 0$$

Кривые растворимости (1) и осаждения (2) для амфотерного гидроксида



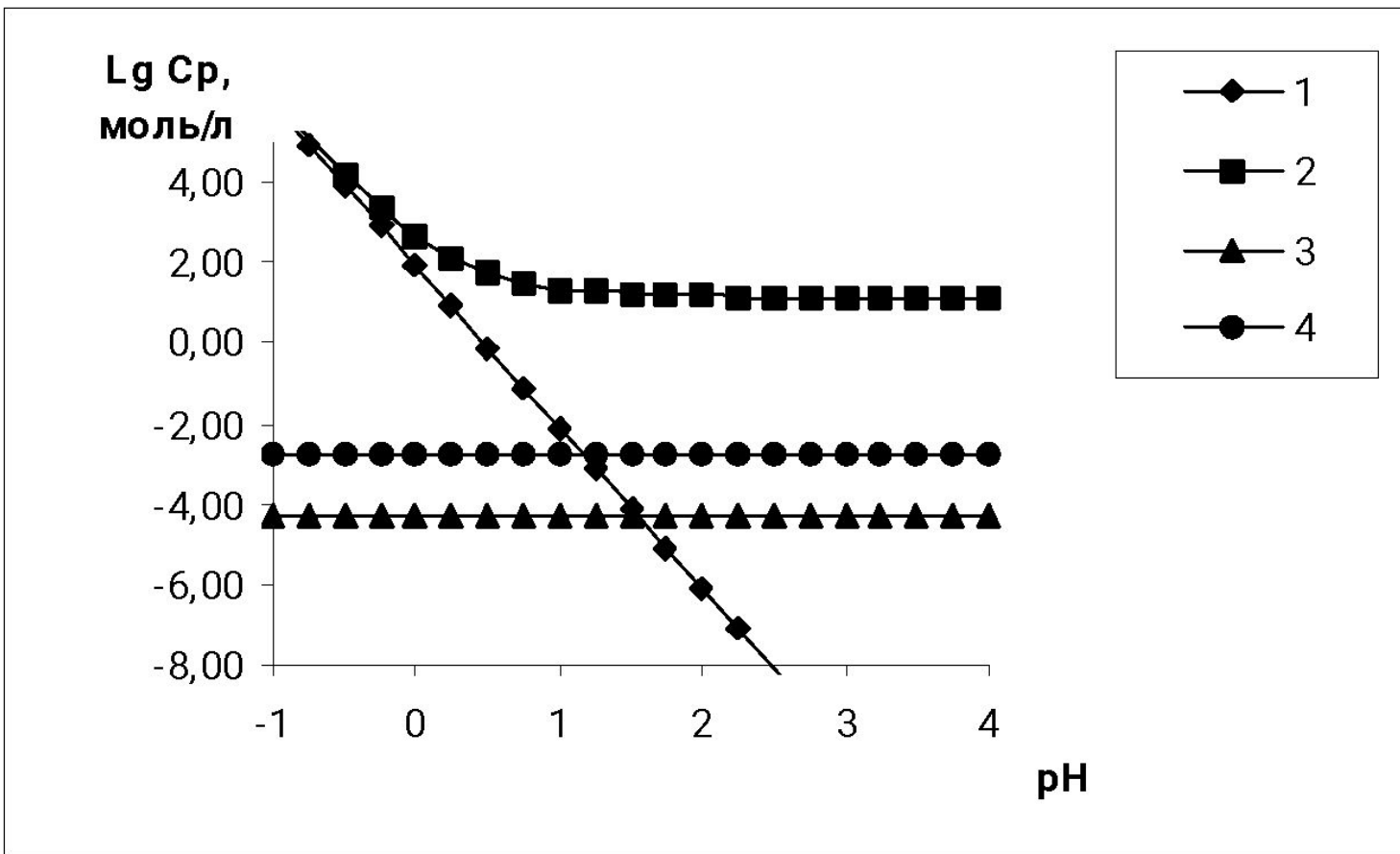
$$N > z, 0 \leq i \leq N. \quad C_{Lj} = 0$$

Анализ кривых растворимости

- pH_0 – величина pH начала образования гидроксида. C_0 – начальная или общая концентрация металла в растворе, моль/л. При $pH \leq pH_0$ раствор является ненасыщенным ($C_p > C_0$) и коллоидные частицы гидроксида металла не образуются ($\alpha_{ИК} = 0$). При $pH \geq pH_0$ раствор становится пересыщенным ($C_p \leq C_0$) и начинается образование коллоидных частиц гидроксида металла ($\alpha_{ИК} \geq 0$). Осадки амфотерного гидроксида металла растворимы в щелочах за счет образования отрицательно заряженных гидроксокомплексов $(M(OH)_z)^{z-i}$, где $i > z$, полное растворение осадка произойдет при $pH = pH_k$ – величина pH конца растворения осадка гидроксида. При $pH = pH_k$ $C_p = C_0$ и $\alpha_{ИК} = 0$.
- Точка минимума кривой растворимости и максимума кривой осаждения и максимума доли молекулярной формы гидроксокомплекса в растворе является единственной, соответствует $pH_{ит}$.
- C_{min} – минимальная концентрация металла, ниже которой осаждения гидроксида металла не происходит при любых значениях pH раствора.

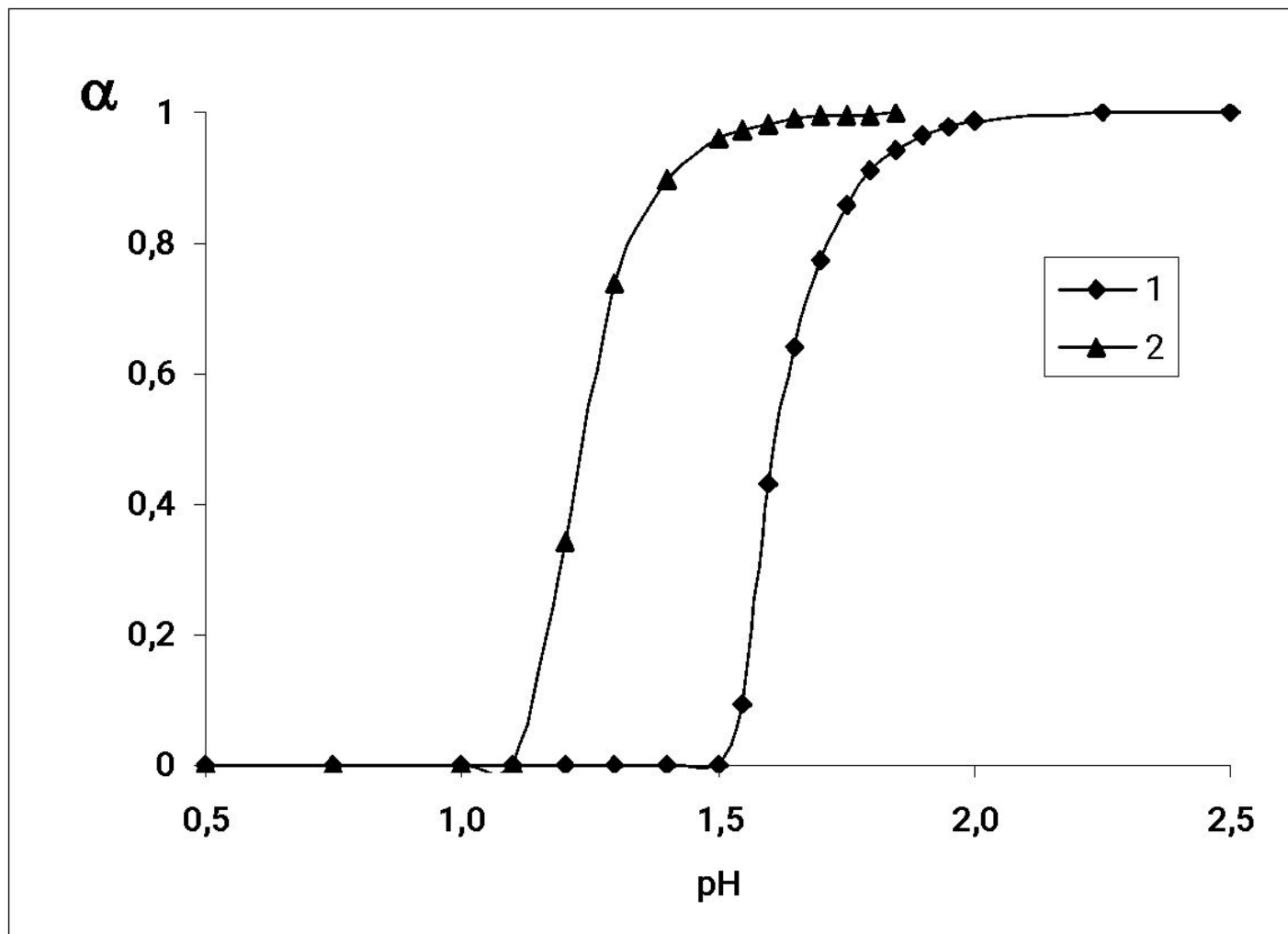
В области II существует термодинамическая вероятность существования в растворе самостоятельной фазы гидроксида металла. В области I радионуклид существует в растворе только в ионодисперсном состоянии.

Кривые растворимости гидроксида циркония



Кривые растворимости гидроксида Zr, рассчитанные с учетом образования гидроксокомплексов(2) и без учета образования гидроксокомплексов(1). Концентрация Zr в растворе, моль/л: $5,5 \cdot 10^{-5}$ (3), $1,9 \cdot 10^{-3}$ (4).

Доля истинных коллоидов циркония



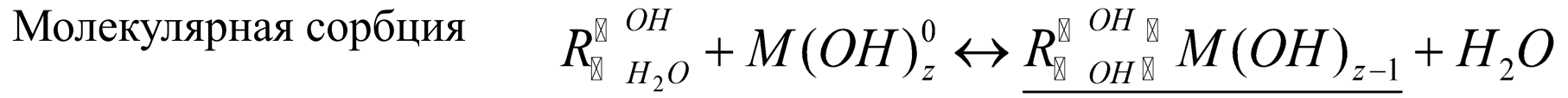
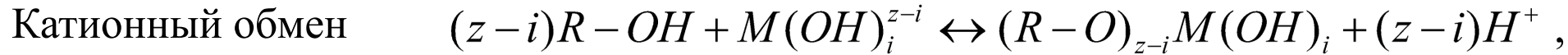
Концентрация циркония, моль/л: 1- $5,5 \cdot 10^{-5}$; 2- $1,9 \cdot 10^{-3}$

Условия образования псевдоколлоидов

1. Раствор по отношению к радионуклиду является ненасыщенным ($C_0 < C_p$).
2. Раствор содержит примесные элементы, для которых существует термодинамическая вероятность образования истинных коллоидов: $C'_0 > C'_p$, где ' – признак примесного элемента).
3. Образовывание псевдорadioколлоидов происходит в результате сорбции ионодисперсных форм радионуклида поверхностью коллоидных частиц примесных элементов.

Алгоритм расчета доли псевдоколлоидов

Сорбция гидроксидами металлов:



В предположении, что коллоидными частицами примесных элементов сорбируются только акваионы и гидроксокомплексы, доля радионуклидов в форме псевдоколлоидов ($\alpha_{ПК}$):

$$\alpha_{ПК} = \frac{\bar{\varepsilon}}{1 + \bar{\varepsilon}},$$

- брутто сорбционное отношение;
 $\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{S}}{1 - \bar{S}}$
 - брутто сорбция \bar{S}

Определение природы коллоидов

К 1925 году обозначились две точки зрения на коллоидное состояние микрокомпонентов – радионуклидов:

1. Впервые высказанная Панетом в 1913 году заключалась в том, что радиоэлементы (изучавшиеся в то время Po , Bi , Pb) могут образовывать истинные коллоидные растворы.
2. Коллоидное поведение изотопов Po , Bi , Pb в растворах объясняется их адсорбцией на случайных загрязнениях (коллоиды гидроксидов, кремниевая кислота, пыль и т.п.). Приверженцем этого взгляда был Зигмонди.

Современные взгляды на природу радиокolloидов

Гетерогенное зародышеобразование является процессом термодинамически более выгодным, чем гомогенное, и должно ему предшествовать, особенно для ультраразбавленных растворов.

Чем ближе физико-химические свойства вещества подложки и вещества, выделяющегося в твердую фазу, тем будет меньше работа образования зародыша. При выделении твердой фазы на поверхности, состоящей из этого же вещества, работа образования зародыша будет минимальной.

Процессы гетерогенного зародышеобразования могут протекать как на подложках, специально внесенных в раствор, и стенках сосуда, и на присутствующих в растворе загрязнениях. В этом случае мы имеем дело с образованием псевдокolloидов.

Псевдокolloиды данного типа можно назвать конденсационными псевдокolloидами. Они должны отличаться от псевдокolloидов "обычного типа", т.е. адсорбционных псевдокolloидов, резким снижением обратимости адсорбции.

В концентрированных растворах образование твердой фазы вследствие больших пересыщений ($C_0 \gg C_{min}$) происходит обычно очень быстро и поэтому, как правило, преобладают **процессы гомогенного зародышеобразования.**

Процессы образования труднорастворимых соединений

Ультрамикрочастицы имеют размер 20-40 Å, включают в себя до 10^3 атомов.

Микрочастицы размером в 0,1 мкм.

Макрочастицы размером в десятки микрометров, собирающиеся во флоккулы.

Ультрамикрочастицы длительно сохраняют свою индивидуальность в объеме микрочастиц, микрочастицы - в объеме макрочастиц, а макрочастицы - в объеме флоккул.

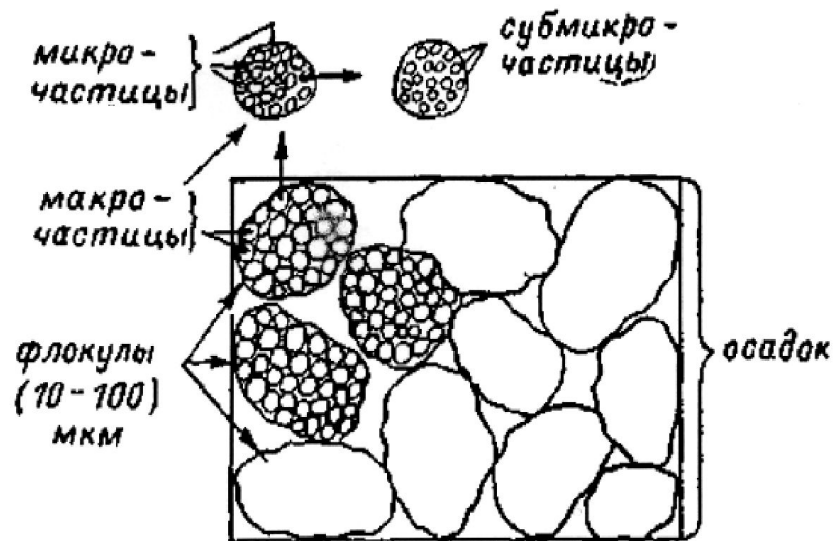


Схема иерархической структуры геля гидроксида железа

Атомы железа в составе таких полимерных цепей ультрамикрочастиц могут быть замещены атомами примеси (M) с образованием оловой или оксо-связи, образуя гетерополиядерные гидроксокомплексы:



Выводы

- Дано определение истинных и псевдоколлоидов.
- Проанализирована термодинамическая возможность образования истинных коллоидов на примере гидроксидов металлов.
- Проведен анализ кривых растворимости амфотерных и неамфотерных гидроксидов металлов в отсутствие процессов комплексообразования.
- Рассмотрены процессы, приводящие к образованию псевдоколлоидов.
- Показано, что условиями образования псевдоколлоидов являются возможность образования истинных коллоидов примесными элементами и сорбция на них целевого компонента.
- Рассмотрены современные взгляды на образование радиоколлоидов, в том числе гетерополиядерных гидроксокомплексов.

Библиографический список

Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах/ В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 192с.

Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/ Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир. 1973. 653 с.

Старик И.Е. Основы радиохимии/ И.Е. Старик. Л.: Наука. 1969. 647 с.

Мелихов И.В. Иерархическая структура сорбентов для радионуклидов/ И.В. Мелихов, В.Ф. Комаров, А.С. Келебеев// Радиохимия. 1984. т.26. №5. С.585-593.