



РАДИОХИМИЯ

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КУРСА
УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

БЕТЕНЕКОВ Н.Д.

Николай Бетенеков

**Избранные главы
курса Радиохимия**

«ЛитРес: Самиздат»

2018

Бетенеков Н. Д.

Избранные главы курса Радиохимия / Н. Д. Бетенеков —
«ЛитРес: Самиздат», 2018

ISBN 978-5-532-11043-4

Учебник предназначен в помощь студентам и аспирантам вузов России при освоении ими теоретических курсов Радиохимия и Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и выполнении лабораторных работ. Автор написал эту книгу на основе собственных трудов.

ISBN 978-5-532-11043-4

© Бетенеков Н. Д., 2018
© ЛитРес: Самиздат, 2018

Содержание

1. Физико-химические особенности состояния и поведения вещества в микроконцентрациях в водных растворах	6
1.1. Значение микро концентрационного уровня растворов в общей и прикладной радиохимии	6
Состояние микрокомпонентов в водных растворах	10
1.2. Ионно-дисперсное состояние микрокомпонентов в растворах.	11
Комплексные соединения	
Равновесия реакций комплексообразования	12
Внешнесферные и внутрисферные комплексы	18
Устойчивость комплексных соединений	21
Внутрикомплексные соединения	25
1.3. Процессы гидролиза	30
Образование гидроксокомплексов	30
Реакция гидролиза	32
Конец ознакомительного фрагмента.	33

Николай Бетенеков

Избранные главы курса Радиохимия

Учебник для вузов России

Редактор академик РАН Б.Ф. Мясоедов

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов, обучающихся по направлению подготовки 250900 – Химическая технология материалов современной энергетики

Рецензенты:

Московский государственный университет, д.х.н., профессор, член. – корр. РАН Мелихов И.В.

Декан химфака МГУ, зав. каф. Радиохимии, д.х.н., профессор, член. – корр. РАН Калмыков С.Н.

Ответственный секретарь журнала РАН Радиохимия, д.х.н., профессор Сидоренко Г.В.

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, д.х.н., профессор, член-корр. РАН Тананаев И.Г.

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии УрФУ, д.х.н., профессор Марков В.Ф.

1. Физико-химические особенности состояния и поведения вещества в микроконцентрациях в водных растворах

1.1. Значение микро концентрационного уровня растворов в общей и прикладной радиохимии

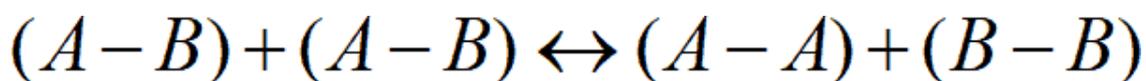
Понятие и границы микро концентрационного уровня. Значение микро концентрационного уровня растворов в общей и прикладной радиохимии: особенности поведения радионуклидов-микрокомпонентов в водных растворах. Формы состояния радионуклидов-микрокомпонентов в водных растворах.

Понятие микро концентрационного уровня вещества используется достаточно широко, но строгого определения, а особенно численного значения, которое позволило бы ту или иную примесь отнести к микро примесям или определить содержание, как микро концентрации, нет. Мы можем выдвинуть несколько оснований, которые позволили бы отнести тот или иной компонент к микрокомпонентам.

1. Содержание (концентрация) данного компонента в изучаемой системе. Это самое доступное и тривиальное определение, но его недостатком будет являться то, что отнесение компонента к микрокомпоненту в этом случае будет зависеть от уровня развития аналитической химии.

2. Влияние на свойства системы. Это основание получило свое развитие с развитием тонкой химической технологии, получением особо чистых веществ. В природе абсолютно чистых веществ не существует. Появление абсолютно чистого вещества сразу же вызвало бы возникновение самопроизвольно и необратимо протекающего интенсивного процесса растворения в этом веществе компонентов окружающей среды и ее примесей. Существуют примеси, присутствие которых в микро концентрациях влияет на макро свойства объекта: полупроводники, фосфоры и т. д. В этом случае задача может быть двоякой. С одной стороны, необходимо получение особо чистого вещества, а с другой – возникает необходимость строго дозированного введения примеси.

3. Аномалии собственного поведения вещества в микро количествах в физических и физико-химических процессах. В технологии получения особо чистых веществ они (т. е. особо чистые вещества) рассматриваются как предельно разбавленные растворы примесей, которые характеризуются тем, что межмолекулярное (межионное) взаимодействие сохраняется только между основными компонентами и микро примесями. Ионы и молекулы микро примесей хаотически распределяются в макрокомпоненте и полностью сольватируются с максимальным координационным числом. Поэтому дальнейшее разбавление не изменяет энергии взаимодействия молекулы микро примеси с окружающими ее молекулами основного компонента. Понятие микро примесь и соответствует достижению такого предельного разбавления. Взаимодействие ионов и молекул микро примеси B с молекулами растворителя A , находящимся не только в непосредственном окружении, но и в удаленных объемах раствора, приводит к известной нейтрализации ионных и молекулярных полей микрокомпонентов. Поэтому реакция



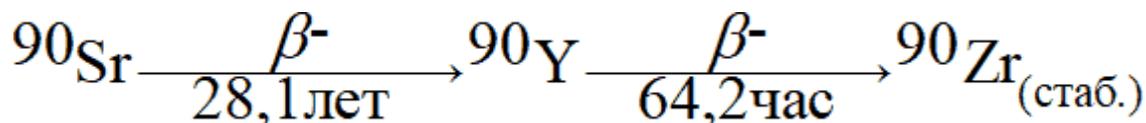
сдвинута влево, и вероятность образования между примесями химических соединений или ассоциатов ($B-B$) в результате крайне редких соударений сольватированных частиц ($A-B$) ничтожно мала.

Свои определения понятия микрокомпонента можно дать и применительно к особенностям поведения в некоторых процессах. Например, в процессе осаждения из водных растворов микрокомпонент можно определить как вещество, присутствующее в растворе, которое при обычных условиях не осаждается из-за низкой концентрации или высокой растворимости. (В противоположность, макрокомпонент – вещество, содержащееся в растворе в такой концентрации, что его можно осадить добавлением соответствующих компонентов.) Ясно, что такое определение не дает определенной границы, позволяющей отнести ту или иную примесь к микрокомпоненту, но позволяет утверждать, что в конкретном физико-химическом процессе и в определенных условиях примесь ведет себя как микрокомпонент. Этому подходу соответствует и определение микрокомпонента, как вещества, подчиняющегося закону Генри в процессах межфазного распределения.

Проблема поведения микропримесей традиционно решалась в рамках радиохимии. Это явилось, прежде всего, следствием того, что радиометрический метод является простым и доступным методом, позволяющим следить за поведением микрокомпонентов в сложных системах, особенно в тех случаях, когда другие аналитические методы имеют концентрационные ограничения или, в случае определения микро количеств, отличаются трудоемкостью или являются малодоступными.

Например, удельная активность Ra-224 ($T_{1/2} = 3,66$ сут., $E = 5,686$ МэВ) составляет 370 кБк/л, что более, чем достаточно для регистрации, но концентрация радия составляет $2,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Присутствие в растворе радионуклидов может вызвать изменение состава раствора, что связано не только с влиянием ионизирующих излучений, что будет рассмотрено далее в части, посвященной химическому действию излучений, но и с появлением в результате радиоактивного распада других стабильных и радионуклидов. Например, существует раствор CaCl_2 концентрации 1 г/л, содержащий SrCl_2 с концентрацией 10^{-3} г/л. Как будет изменяться состав раствора со временем? В идеальном случае – он будет оставаться постоянным. Если в растворе присутствует вместо Sr изотоп ^{90}Sr , то, даже не оценивая возможность осуществления радиационно-химических процессов, ясно, что в результате радиоактивного распада



в растворе будет накапливаться цирконий, химические и физико-химические свойства которого кардинально отличаются от свойств стронция, а концентрация которого будет изменяться со временем (рис. 1.1.). Наступит момент, когда накопившийся цирконий начнет влиять на свойства системы в целом, что невозможно не учитывать.

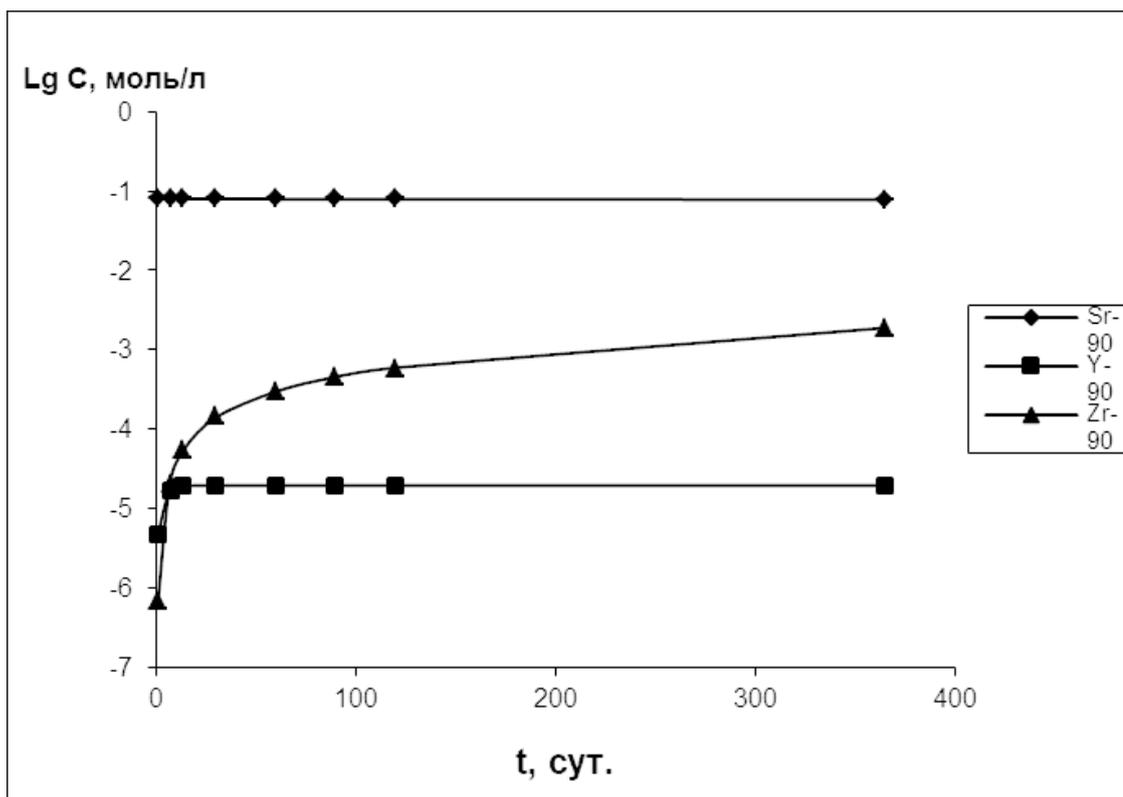


Рис. 1.1. Изменение состава раствора Sr-90 активностью 1 Ки/мл.

Исторически anomальное поведение микроколичеств вещества прежде всего было отмечено при изучении свойств таких элементов, как Tl, Pb, Bi, Po, Ra (членов природных радиоактивных семейств) при концентрациях $10^{-8} - 10^{-14}$ моль/л. Наблюдались аномалии двух видов: «исчезновение» из растворов и «неподчинение» основным закономерностям, характерным для поведения макроколичеств этих элементов в особенно в процессах межфазного распределения – сокристаллизации, соосаждения, экстракции, сорбции и других. Эти аномалии поведения микрокомпонентов необходимо учитывать не только при решении исследовательских и аналитических задач, но и при разработке технологии извлечения, концентрировании и других технологических проблем.

Бурное развитие радиохимии было связано с решением военных и энергетических задач, актуальность которых в определенные периоды времени была определяющей. Например, для разработки технологии выделения плутония из ядерного топлива в 1943 г. в распоряжении исследователей было всего 0,5 мг Pu. Коэффициент перехода от лабораторной разработки до промышленной установки составил 10^{10} . В условиях мирного времени подобного не сделал бы ни один здравомыслящий ученый или инженер. Одной из составляющих ядерного топливного цикла является переработка облученного ядерного топлива. Цель переработки облученного ядерного топлива может быть различной. Она может заключаться в выделении неразделившегося урана, вторичного ядерного топлива (изотопов плутония), некоторых продуктов деления, представляющих интерес. Сложность этой задачи становится очевидной, если проанализировать состав облученного ядерного топлива, приведенный в таблице 1.

Таблица 1.1.

Состав раствора, полученного при растворении 1000 кг урана с глубиной выгорания до 1000 МВт·сут/т, время выдержки – 100 сут.

Состав раствора	Масса (примерно), г	Активность, Ки	
		β	γ
Делящийся и исходный материал			
U (VI)	998000	0,6	0,03
Pu (IV, VI)	800		
Продукты деления			
Cs (I)	110	3000	2300
Sr (II)	40	45000	Ничтожна
Ba (II)	40	Ничтожна	Ничтожна
Y (III)	20	60000	Ничтожна
La (III)	40	Ничтожна	Ничтожна
Ce (III, IV)	100	170000	12000
Pr (III) + PЗЭ (III)	155	12000	Ничтожна
Zr (IV)	115	70000	65000
Nb (разл.валентности)	5	110000	105000
Mo	85	Ничтожна	Ничтожна
Tc	25	Ничтожна	Ничтожна
Ru	55	55000	20000
Rh	12	Ничтожна	Ничтожна
Другие элементы	40	1000	Ничтожна
Сумма ПД в растворе	842	526000	204300
ПД, удаленные при растворении (инертные газы, галогениды)	140	500	
Сумма ПД	982		

Основные научные направления кафедры радиохимии связаны с физико-химией гетерогенных систем, синтезом специфических и селективных неорганических сорбентов с заранее заданными свойствами и теорией межфазного распределения растворенных веществ:

- Изучение закономерностей межфазного переноса радионуклидов из растворов различного происхождения в фазу неорганических сорбентов;
- Исследование состояния радиоактивных микрокомпонентов в водных растворах природного и техногенного происхождения.

Вклад в теорию межфазного распределения радионуклидов-микрокомпонентов сделан в основном трудами Ю. В. Егорова, Н. Д. Бетенекова, В. Д. Пузако, В. В. Кафтайлова, Е. В. Полякова и Т. А. Недобух. Эта задача в настоящее время интересует не только технологов и аналитиков, но и геохимиков, специалистов в области прикладной экологии, токсикологии и др. Приемы концентрирования и разделения веществ, находящихся в разбавленных и сложных по составу растворах, являются основными операциями современных технологий, так как именно эти процессы (концентрирование, выделение и разделение) определяют успешность обезвреживания отходов, переработки многокомпонентного (полиметаллического) сырья, технологии особо чистых веществ и материалов с точно дозированными примесями. Учеными кафедры разработан теоретический анализ влияния истинно- и псевдоколлоидных форм сорбата на закономерности статистики и кинетики сорбции. С использованием методов сорбции, электрофореза, ультрафильтрации с применением ядерных фильтров и ультрацентрифугирования исследованы формы состояния радиоактивных микрокомпонентов в различных растворах (пресные воды, морская вода и хлоридно-натриевые гидротермы).

Таким образом, изучение и учет физико-химического поведения микрокомпонентов в сложных системах является не только чисто исследовательской проблемой, но и затрагивает технологические разработки, а для решения экологических задач может стать определяющим.

Состояние микрокомпонентов в водных растворах

Под термином «состояние» в радиохимии подразумевается совокупность всех форм, образованных радионуклидом в водном растворе:

- а) простые акваионы – $M(H_2O)_N^{z+}$;
- б) ионные пары или внешнесферные комплексы;
- в) комплексные ионы, образованные центральным ионом (M^{z+}) и лигандами (L^{n-}), причем лиганды могут быть одинаковой или различной химической природы – $\{M(H_2O)_{N-i}L_i\}^{z-ni}$;
- г) мооядерные продукты гидролиза $\{M(H_2O)_{N-i}(OH)_i\}^{z-i}$;
- д) полиядерные гидроксокомплексы – $\{M_j(H_2O)_{j(N-i)}(OH)_i\}^{jz-i}$;
- е) гетерополиядерные гидроксокомплексы;
- ж) истинные радиоколлоиды;
- з) псевдордиоколлоиды.

Знание форм состояния радионуклидов чрезвычайно важно, так как они определяют поведение радионуклида в любых технологических операциях (сокристаллизация, соосаждение, сорбция, ионный обмен, экстракция, электролиз и т. п.). Поэтому представляют интерес расчетные методы, позволяющие на основании справочных данных получить предварительную оценку концентрации (или доли) каждой из возможных форм состояния радионуклида в растворе конкретного состава.

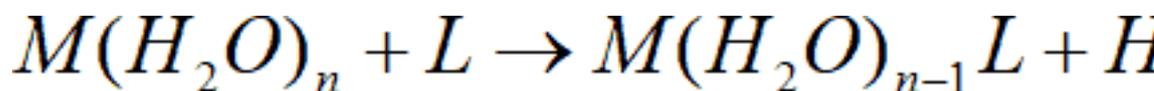
1.2. Ионно-дисперсное состояние микрокомпонентов в растворах. Комплексные соединения

Комплексные (координационные) соединения. Устойчивость координационных соединений. Внутрикисплексные (хелатные) соединения. Лиганды. Дентатность лиганда. Монодентатные и полидентатные лиганды. Устойчивость внутрикисплексных соединений. Размер хелатного цикла. Хелатный эффект.

К ионно-дисперсным формам относятся простые акваионы, моноядерные, полиядерные и гетрополиядерные комплексы.

Описание ионнодисперсных форм обычно осуществляют с позиций образования комплексных соединений.

Комплексные соединения или, другими словами, координационные соединения – это частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому 'комплексообразователем' (центральным атомом), нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами. Для комплексного соединения характерно то, что он сохраняется как самостоятельная единица даже в растворе, хотя может происходить и частичная диссоциация. Комплекс может быть нейтральной частицей или иметь положительный или отрицательный заряд в зависимости от заряда центрального атома и координированных групп – лигандов. В растворе простые ионы не существуют, они образуют с молекулами растворителя сольватные (для водных растворов – аква-) комплексы. Молекулы растворителя более или менее прочно связаны с ионами, молекулы первой сольватной оболочки расположены вокруг иона в определенном порядке. Количество и расположение молекул растворителя вокруг центрального атома определяется объемом иона, плотностью заряда на нем и пространственными условиями. Следовательно, реакцию образования комплексов в растворе можно рассматривать как реакцию обмена молекул растворителя на молекулы лигандов:



(1.1)

M – центральный ион, L – лиганд (органический или неорганический ион или нейтральная молекула), заряды для простоты опущены.

В процессе комплексообразования молекулы растворителя, окружающие центральный ион могут последовательно замещаться ионами или молекулами лиганда, что в итоге приводит к образованию комплекса ML_n , где n – число лигандов в комплексе. Это число равно координационному числу, если лиганды образуют с центральным ионом только одну связь. Координационное число зависит от природы лиганда, поэтому к приписыванию данному центральному иону одного определенного координационного числа следует относиться с осторожностью. Классический подход к определению структуры координационных соединений заключался в том, чтобы установить структуру неизвестного соединения на основе структур известных изомеров. Структуры плоского квадрата, тетраэдра и октаэдра (рис. 1.2.), приписанные соединениям, были подтверждены физико-химическими методами. Хотя наиболее часто встречаются координационные числа 6 или 4, известны соединения, в которых центральный ион имеет координационное число вплоть до 10–12.

$$\beta_t = \frac{a_{M_m L_n}}{a_M^m \cdot a_L^n} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \cdot \frac{f_{M_m L_n}}{f_M^m \cdot f_L^n} \quad (1.3)$$

где $a_M = f[M]$ – активность, f – коэффициент активности, $[]$ – символ концентрации. Согласно теории Дебая-Хюккеля, коэффициенты активности в разбавленных растворах в первом приближении определяются только ионной силой раствора и могут быть рассчитаны по уравнению Дэвиса [2].

При постоянной ионной силе $J = const$ концентрационная константа β отличается от термодинамической константы β_t при $J = 0$ на постоянную величину, поэтому

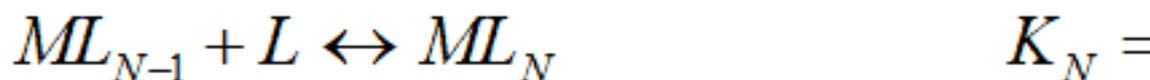
$$\beta_{M_m L_n} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \quad (p, T, J = const) \quad (1.4)$$

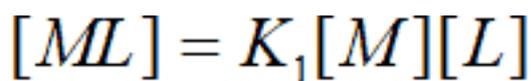
Если в структуре комплекса существует только один центральный атом, то он называется моноядерным, если $m \neq 1$, то полиядерным. Хотя полиядерные комплексы встречаются также часто, как и моноядерные, в большинстве случаев их образованием пренебрегают, особенно при низких концентрациях.

Комплексы обычно образуются ступенчато, процесс характеризуется ступенчатыми константами комплексообразования K_i :

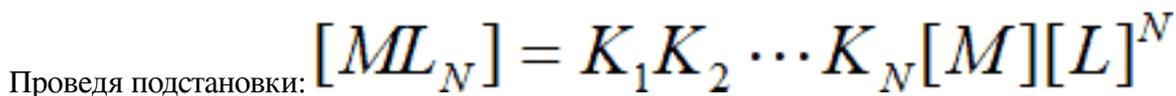


.....





.....



$$\beta_1 = K_1$$

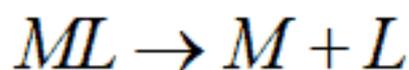
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

.....

$$\beta_N = K_1 \cdot K_2 \cdots K_N = \prod_{i=1}^N K_i$$

получаем

где β_N – общая константа образования (устойчивости). В данном выражении N – число присоединенных лигандов, а не координационное число. Если рассматривать обратный процесс, то получаем реакцию диссоциации, которая характеризуется константой диссоциации или нестойкости k :



$$k = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{1}{\beta_N}$$

Константы нестойкости ступенчатые – обратные величины ступенчатым константам устойчивости. Общая константа нестойкости

$$K'_N = k_1k_2 \cdots k_N = \frac{1}{\beta_N} \quad (1.8)$$

Для определения констант и описания форм состояния ионов в растворе имеют большое значение соотношения между константами и аналитически измеряемыми величинами. Общая концентрация металла в растворе в виде свободного иона и комплексных частиц определяется уравнением:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]$$

$$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots$$

Введя $\beta_0 = 1$, $[M] = \beta_0[M][L]^0$, получаем

(1.9)

Введя $\beta_0 = 1$, $[M] = \beta_0[M][L]^0$, получаем

$$C_M = [M] \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i, \quad N$$

N – максимальное число лигандов в

комплексе.

Общую концентрацию лиганда можно определить:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]$$

$$C_L = [L] + \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots$$

Для определения степени закомплексованности Нильс Бьеррум предложил использовать среднее координационное или лигандное число, которое при заданных концентрации лиганда и константах устойчивости комплекса характеризует глубину комплексообразования. Среднее лигандное число и дает число лигандов, связанных с одним ионом металла – комплексообразователя во всех типах комплексов, т.е

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$$

Подставив соответствующие выражения, получаем:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i[L]^i} \quad (1.11)$$

При заданных β_i среднее лигандное число зависит только от концентрации лиганда и не зависит от концентрации металла в растворе (рис. 1.3). Это утверждение справедливо только для случая образования мооядерных комплексов. Если $C_L \gg C_M$, то $[L] \approx C_L$. Когда $C_L < 1 \cdot C_M$, то при расчете нельзя пренебрегать связанным в комплекс лигандом.

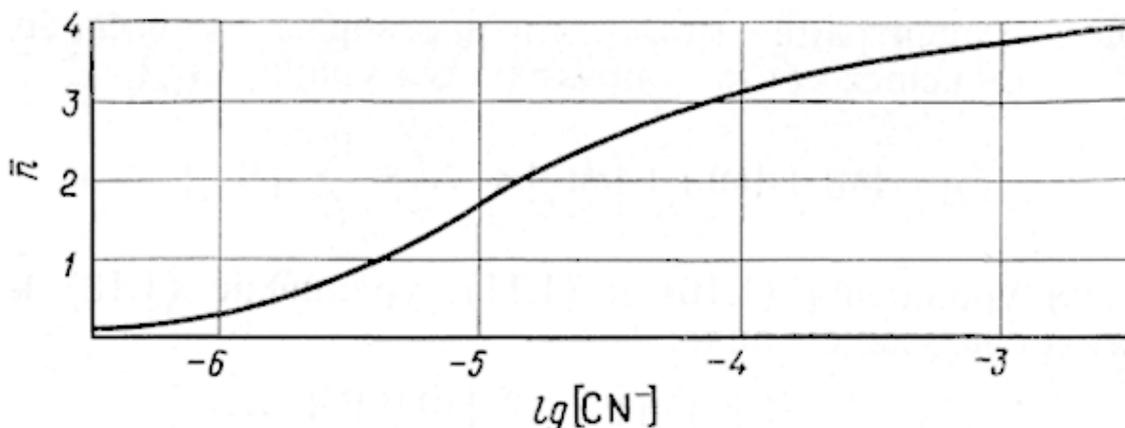


Рис. 1.3. Изменение среднего лигандного числа в зависимости от концентрации лиганда для цианидных комплексов кадмия [1].

Еще одна величина, которая нашла широкое применение, – это мольная доля i - комплекса в растворе α_i .

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[M][L]^i}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots}$$

(1.12)

$$\sum_{i=0}^N \alpha_i = 1. \quad \alpha_i$$

Из определения следует α_i зависят только от концентрации лиганда и не зависят от концентрации металла в растворе (рис. 1.4).

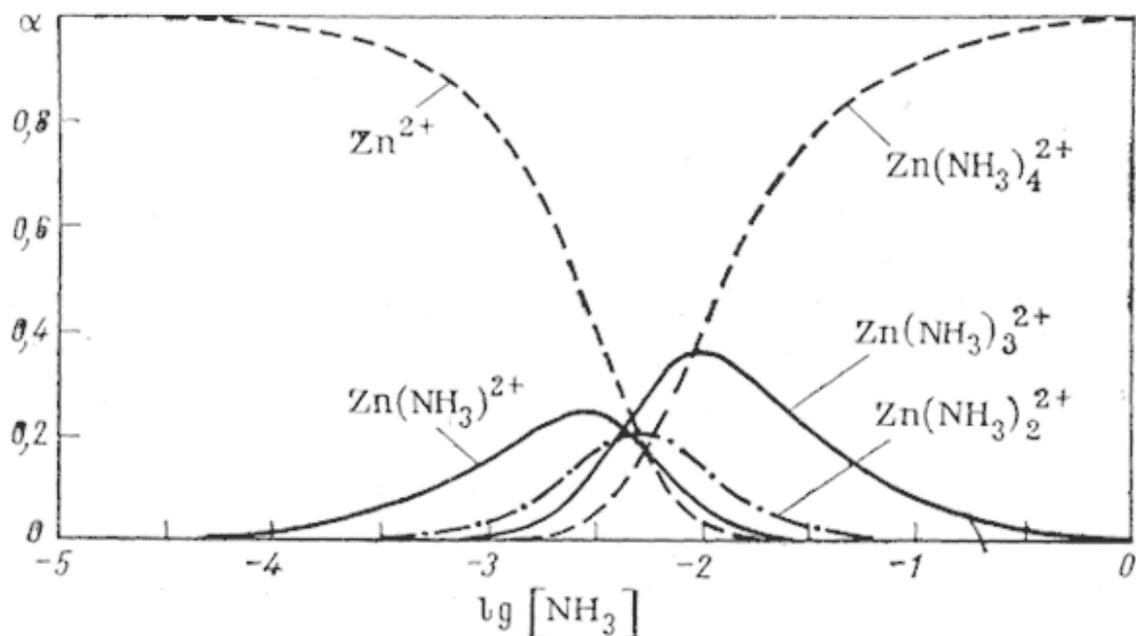


Рис. 1.4. Доля аммиачных комплексов цинка, как функция концентрации свободного аммиака [2].

При такой концентрации лиганда, при которой один из комплексов присутствует в максимальных количествах ($\alpha_i = \max$), соответствует числу лигандов, связанных в этом комплексе. Абсциссы точек пересечения кривых мольных долей, т. е. точек, в которых концентрации двух последовательных комплексов одинаковы, равны отрицательным логарифмам ступенчатых констант устойчивости:

$$[ML_{n-1}] = [ML_n], \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} = \dots$$

Если ион металла образует комплексы с несколькими видами лигандов, то распределение по формам можно рассчитать аналогично:

$$\alpha_{ji} = \frac{[ML_{ji}]}{C_M} = \frac{[ML_{ji}]}{1 + \beta_{11}[L_1] + \beta_{12}[L_1]^2 + \dots + \beta_{1n}[L_1]^n}$$

в общем случае

$$\alpha_{ji} = \frac{\beta_{ji}[L_j]}{1 + \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^{N_j} \beta_{ji}[L_j]^i} \quad (1.14)$$

где K – число различных видов лигандов, участвующих в комплексообразовании (рис. 1.5).

Равновесия образования полиядерных комплексов рассмотрим в части, посвященной процессам гидролиза.

Внешнесферные и внутрисферные комплексы

Приведенные уравнения и константы характеризуют процесс образования внутрисферного комплекса в результате проявления сил ближкодействия, что приводит к молекулярному контакту между ионом-комплексообразователем и лигандами. Если лиганды способны образовывать вторую и более удаленные сферы, то говорят об образовании внешнесферных комплексов. Возможность образования внутрисферного комплекса определяется напряженностью поля и способностью к поляризации, следовательно, зарядом и радиусом иона, т. е. ионным

потенциалом $\varphi = \frac{z}{r}$, где z – заряд иона, а r – его радиус.

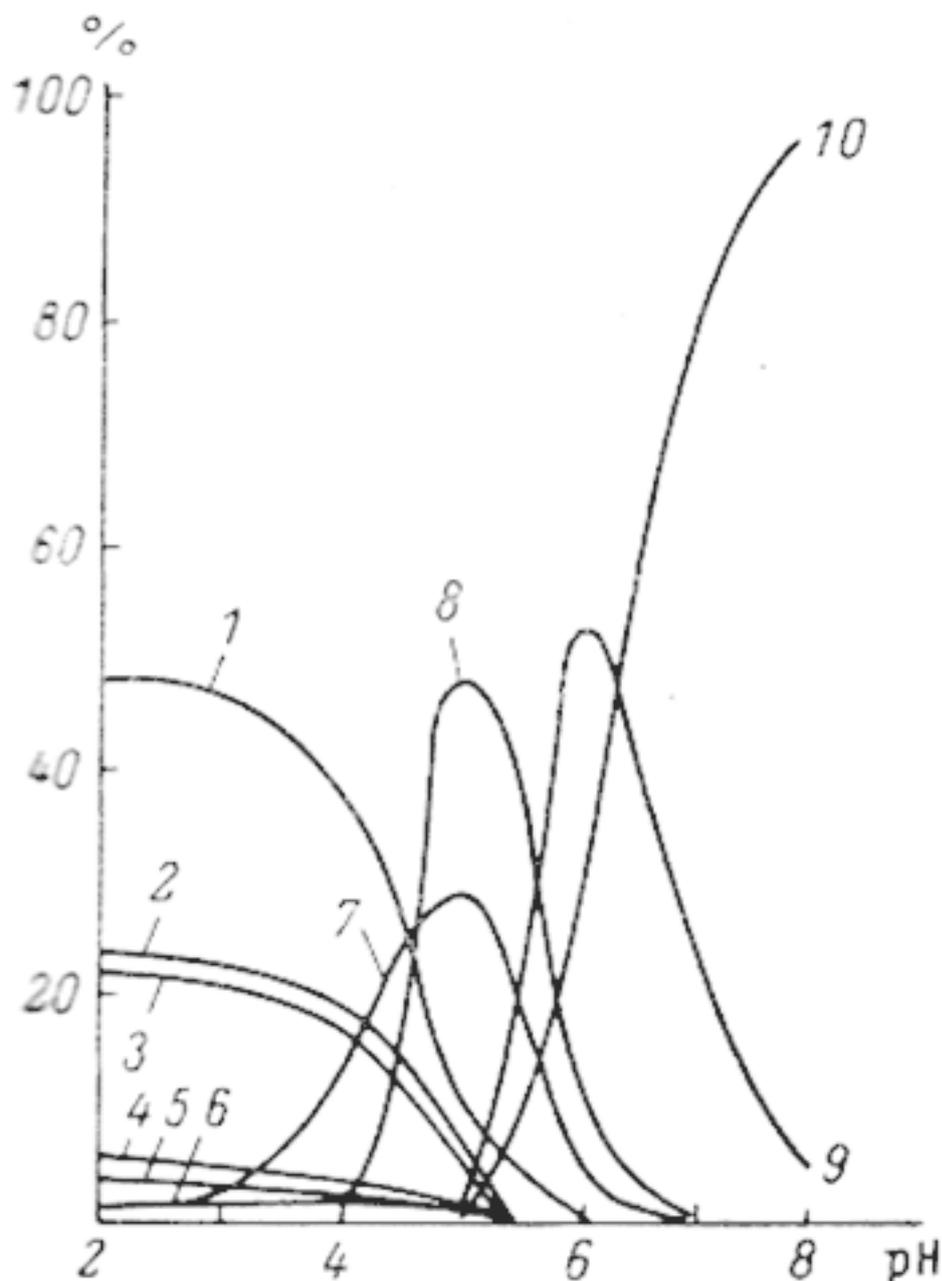


Рис. 1.5. Состояние урана (VI) в морской воде в зависимости от pH: 1 – UO_2F^+ ; 2 – UO_2SO_4 ; 3 – UO_2^{2+} ; 4 – UO_2Cl^+ ; 5 – $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$; 6 – UO_2F_3^- ; 7 – UO_2OH^+ ; 8 – $\text{UO}_2(\text{OH})_2$; 9 – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$; 10 – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [13].

Координирующая способность растет с увеличением ионного потенциала центрального иона. Образование внешнесферного комплекса происходит по типу образования ионных пар. Например, аномальная величина ионного потенциала Li обуславливает его наибольшую поляризующую способность и наименьшую поляризуемость среди всех щелочных металлов. В поле, которое создает Li^+ происходит процесс структурирования воды: молекулы воды, которые представляют собой диполи, ориентируются в поле Li^+ , образуя внутреннюю и внешние сферы (рис. 1.6).

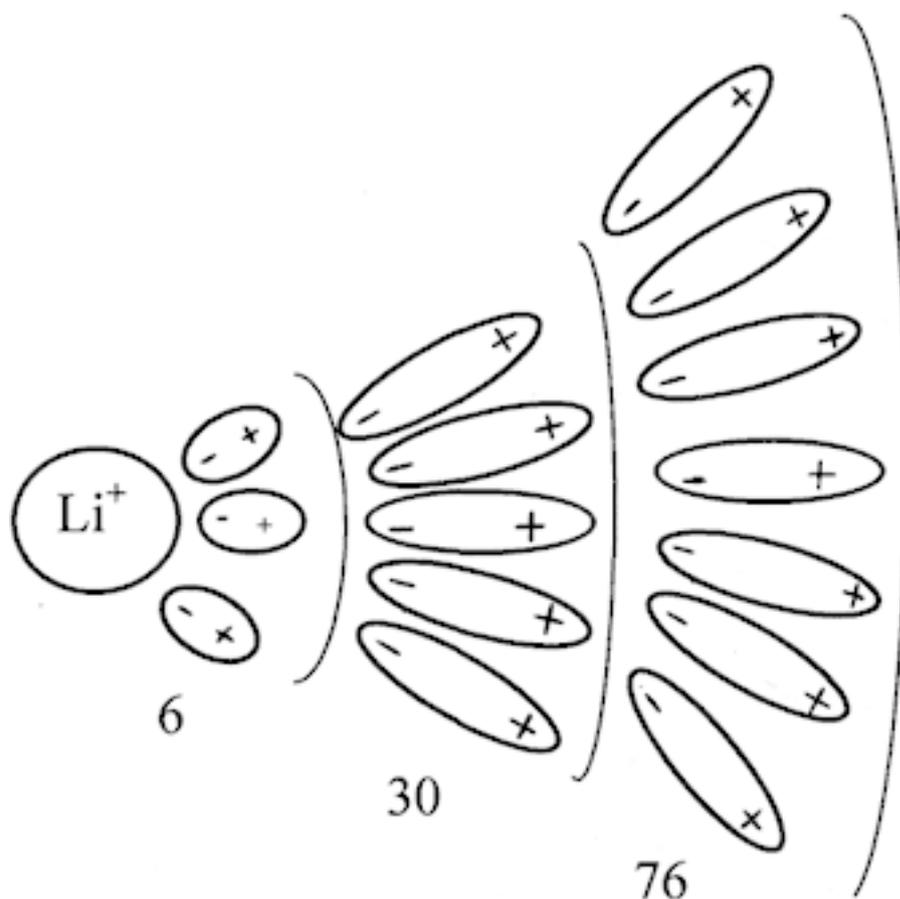
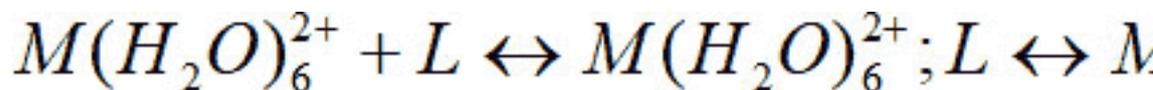


Рис. 1.6. Процесс структурирования воды в поле Li^+ .

В водном растворе в результате этого литий имеет наибольший радиус, что объясняет его меньшую подвижность по сравнению с подвижностью ионов калия и натрия. По величине гидратированного иона лития (10 \AA) можно вычислить, что в первой сфере он имеет – 6, во второй – 30, а в третьей – 76 молекул воды, что естественно, оказывает определяющее влияние на его химические свойства и физико-химическое поведение в водных растворах.

Внешнесферные комплексы могут быть идентифицированы по изменению некоторых характеристик, в частности, спектральных. Для лабильных систем (когда лиганды, входящие в состав внутренней и внешней сфер, могут легко меняться местами) трудно провести различие между внешнесферными и внутрисферными комплексами. Возможно, превращение внешнесферного комплекса во внутрисферный происходит в результате химической реакции



скорость которой определяется скоростью образования ионной пары и, в дальнейшем, внутрисферного комплекса. Возможность перехода одной формы комплекса в другую характеризует лабильность комплекса. Оказывается, что комплексы трехвалентных РЗЭ чрезвычайно лабильны. Причина этого, по-видимому, в большом координационном числе ионов РЗЭ. Скорость определяющей реакцией будет удаление молекулы воды из внутренней координационной сферы и ее замещение на лиганды второй внешней координационной сферы.

Устойчивость комплексных соединений

Обычно реакции комплексообразования рассматривают, используя понятия теории кислот и оснований Льюиса.

Характерные свойства кислот и оснований можно связать с их электронной структурой, а в особенности с парой электронов, образующих координационную ковалентную связь. Тогда можно дать следующее определение:

кислоты – вещества, которые при образовании ковалентной связи принимают пару электронов (являются акцепторами пары электронов);

основания – вещества, которые при образовании ковалентной связи отдают пару электронов (являются донорами пары электронов). Выбор электронной конфигурации в качестве фундаментального критерия для обоснования понятий «кислота» и «основание» дает возможность применить их для более широкого класса веществ.

Основания – это соединения, обладающие неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки другого атома; кислота – соединения, которые могут использовать неподеленную пару электронов атома другой молекулы с тем, чтобы завершить образование устойчивой электронной конфигурации одного из своих собственных атомов. Развитием электронной теории кислот и оснований является концепция «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона (1963 г.). В предложенной теории в качестве основного процесса кислотно-основного равновесия рассматривается взаимодействие акцептора пары электронов A (кислоты) с донором пары электронов B (основанием) с образованием стабильного кислотно-основного комплекса AB :



Однако, в то время как Льюис считал самым важным при образовании комплекса появление ковалентной связи, Пирсон включил в рассмотрение и другие типы взаимодействия, в том числе и те, которые приводят частично или полностью к электростатической (ионной) связи. Таким образом, к кислотно-основным реакциям, например, относятся реакции образования комплексных катионов и анионов, а также формирование кристаллической решетки солей. Вопрос состоит в том, какие свойства кислоты A и основания B обеспечивают термодинамическую стабильность образования комплекса AB . Теория предполагает, что в качественном отношении эта стабильность определяется так называемой жесткостью и мягкостью участников реакции.

Если, например, рассматривать комплексообразование с галогенидами, то для различных катионов будет наблюдаться различная закономерность устойчивости образующихся комплексов. Первые константы образования уменьшаются в следующей последовательности:

для Fe^{3+}	$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$;
для Hg^{2+}	$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

Таким же образом можно классифицировать не только комплексообразователи, но и лиганды. Отличие надо искать в свойствах их электронной структуры и реакционной способности.

Жесткие частицы обладают прочной малодеформируемой электронной структурой. Это могут быть атомы элементов с высокой электроотрицательностью (F, O, N) или катионы с

большим зарядом. Напротив, **мягкие частицы** имеют подвижную деформируемую электронную структуру и высокую поляризуемость.

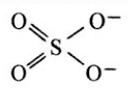
Жесткие кислоты. Электронная оболочка жестких кислот характеризуется высокой стабильностью относительно внешних электрических полей. Наиболее жесткой кислотой является протил, который из-за отсутствия электронной оболочки и чрезвычайно малого радиуса прочно связывается с активным центром молекулы основания. Следовательно, характеризуется наименьшим размером, во внешней сфере нет неподеленной пары электронов. Типичные представители жестких кислот имеют структуру инертного газа Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} ... и относятся, в основном, к элементам главных подгрупп периодической системы. К последним близки по свойствам некоторые катионы переходных металлов с не полностью занятой *d*-оболочкой (Mn^{2+} , Fe^{3+} ...).

Жесткие основания вследствие прочной и устойчивой электронной оболочки, а также соответствующего строения электронных орбиталей не имеют склонности к образованию ковалентных связей с катионом (F^- , O^{2-}). Рассматривая реакционную способность воды, как донора пары электронов. Можно отметить, что, например, при гидратации катионов, кислород молекулы вода как раз и является жестким центром. Анионы кислородсодержащих кислот, таких как ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} также имеют малодеформируемую структуру.

В противоположность, **мягкие кислоты** – большие катионы с деформируемой электронной оболочкой (например, элементы главных подгрупп Cs^+ , Tl^+) а также катионы переходных металлов, в электронной оболочке которых имеются неподеленные пары электронов. Способность к поляризуемости у них выше. Мягкость соединений увеличивается по мере уменьшения положительного заряда ионов.

Аналогично и **мягкие основания** (P^{3-} , S_2^{2-} , I^- , Br^-), способность к поляризуемости у которых высока.

Анализируя константы устойчивости комплексов, можно сделать вывод, что жесткие кислоты образуют наиболее прочные соединения с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. Большое значение имеет и то, каким образом формируется соответствующее соединение, что определяет молекулярный контакт при образовании этого соединения:

			S^{2-}		
жесткость кислород	группы	определяет	мягкость сульфидная	группы	определяет сера.

Таким образом, можно провести классификацию комплексообразователей и лигандов (табл.1.2).

Таблица 1.2.

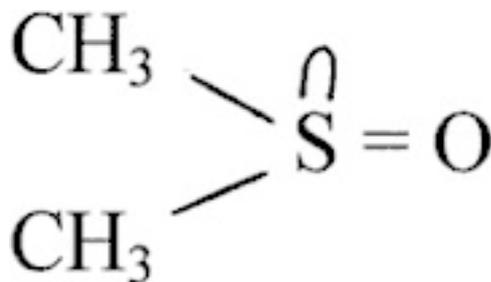
Распределение кислот и оснований по Пирсону.

Комплексообразователи		
Жесткие кислоты	Промежуточная группа	Мягкие кислоты
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Ln ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Si ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , VO ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Pu, UO ₂ ²⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Ru ²⁺ , Rh ³⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , Tl ³⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Cd ²⁺ , Te ⁴⁺
Лиганды		
Жесткие основания	Промежуточная группа	Мягкие основания
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH, R ₂ O, -NH ₂ , RNH ₂ , R=O, N ₂ H ₄	Br ⁻ , C ₅ H ₅ N (пиридин), NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂	I ⁻ , S ²⁻ , R ₂ S, RS, SCN ⁻ , S ₂ O ₈ ⁻ , R ₃ P, CN ⁻
Ln – лантаноиды.		
R – органический радикал		

Актиноиды – типичные жесткие кислоты, для них выполняется следующая зависимость: $M^{4+} > M^{3+} > MO_2^{2+} > MO_2^+$. Жесткие кислоты, взаимодействуя с жесткими основаниями, образуют соединения, прочность которых подчиняется величине ионного потенциала.

Приведенное высказывание, что жесткие кислоты предпочтительно ассоциируются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями, не означает, что не могут быть получены соединения жесткой кислоты с мягким основанием и наоборот. Например, CH_3^- является мягким основанием, однако легко можно получить соединение типа $Mg(CH_3)_2$. Тем не менее это соединение термодинамически неустойчиво в отношении гидролиза, тогда как $Hg(CH_3)_2$ устойчиво к гидролизу. Теория жестких и мягких кислот и оснований оказалась полезной для предсказания наиболее стабильных продуктов реакций, для которых не имеется достаточно точных термодинамических характеристик.

Некоторые молекулы имеют как жесткие, так и мягкие центры. В диметилсульфоксиде



атом кислорода придает жесткие свойства всему соединению, а атом серы – мягкие свойства. Поэтому жесткие кислоты прочно связываются с атомом O, мягкие кислоты – с атомом S. Подобные свойства реализуются для многих органических соединений, которые используются в экстракционных системах.

С помощью теории жестких и мягких кислот и оснований можно предсказать продукты обменной реакции между солями



В результате реакции, протекающей в растворе или в твердой фазе, образуются более стабильные соединения между жесткой кислотой и жестким основанием LiF и мягкой кислотой и мягким основанием AgI.

Становится понятным, почему происходит стабилизация металлов с высокой степенью окисления (Th^{4+} , UO_2^{2+}) жесткими основаниями (F^- , OH^- , O^{2-}) и наоборот.

Таким образом, все ионы металлов стремятся к образованию координационных соединений, вероятно так же и то, что все молекулы и ионы, имеющие по крайней мере одну свободную пару электронов, стремятся к взаимодействию с ионами металлов с образованием комплексов.

В зависимости от способности к комплексообразованию ионы металлов можно разделить на три группы.

1. Ионы металлов с электронной структурой инертного газа, т. е. щелочные, щелочно-земельные, лантаноиды и актиноиды. Все они образуют комплексы со связями электростатического характера. Ионы этих металлов взаимодействуют с анионами небольшого размера, в особенности F^- и с лигандами, содержащими в качестве донорных атомов атомы кислорода. Имеют тенденцию образовывать в водных растворах аква-комплексы и не образуют комплексы с аммиаком, сульфидами и не осаждаются ими. Т. к. связи этих металлов носят прежде всего ионный характер, то устойчивость комплексов тем выше, чем больше электронная плотность на ионе металла (ионный потенциал).

2. Ионы переходных металлов с d^{10} или d^8 электронной конфигурацией: Cu (I), Ag (I), Au (I), Hg (II), Pt (II), Pd (II). Легко деформирующиеся ионы этих металлов склонны к образованию ковалентных связей. Они образуют очень устойчивые комплексы, для образования которых, прежде всего, важна электроотрицательность лиганда. Связи тем прочнее, чем ниже электроотрицательность донорного атома лиганда. Устойчивы комплексы с лигандами, содержащими в качестве донорных атомов S (II), As (III), P (III). Наименее прочные комплексы образуют с F^- .

3. Ионы переходных металлов с частично заполненными d -орбиталями. В зависимости от числа d -электронов свойства этих ионов в большей или меньшей степени напоминают свойства ионов предыдущих групп. Устойчивость комплексов ионов этой группы зависит от z и r и от стабилизации, обусловленной расщеплением d -орбиталей. Устойчивость комплексов с однокатионными лигандами обычно возрастает с увеличением степени окисления иона металла. Гексацианоферрат (III) более устойчив, чем аналогичный по строению гексацианоферрат (II). Устойчивость комплексов с азот и кислород содержащими лигандами изменяется в ряду: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$. От Mn к Zn уменьшается ионный радиус и от Fe к Cu повышается энергия стабилизации кристаллического поля. В случае Zn d -орбитали полностью заполнены, так что при образовании комплексов они не стабилизируются. Именно по этому порядок последовательности изменяется после Cu.

Если реакцию комплексообразования рассматривать как реакцию кислот и оснований Льюиса, то по Пирсону ионы металлов 1 группы представляют собой жесткие кислоты, характеризующиеся низкой поляризуемостью и образующие устойчивые комплексные соединения с жесткими основаниями. Ионы второй группы – мягкие кислоты, образующие устойчивые комплексные соединения с мягкими основаниями. Свойства ионов металлов третьей группы занимают промежуточное положение между свойствами ионов металлов 1 и 2 групп.

Устойчивость комплексов, прежде всего, определяется природой донорного атома лиганда. В роли донорных атомов лигандов могут выступать следующие элементы, расположенные в последовательности повышения электроотрицательности:



Ионы металлов 1 группы (жесткие кислоты по Пирсону) предпочтительно взаимодействуют с донорными атомами правой части ряда, а ионы металла 2 группы (мягкие кислоты по Пирсону) – с донорными атомами левой части ряда.

Наиболее устойчивые комплексные соединения образуются с хелатообразующими лигандами.

Внутрикомплексные соединения

Катионы металлов имеют несколько вакантных орбиталей для образования связи с лигандами, например, Zn имеет 4 таких орбитали. Однако, такие лиганды, как хлорид, бромид, цианид, аммиак могут занимать только одно координационное место. Каждый из этих лигандов отдает одну неподеленную пару электронов центральному атому. Такие лиганды называются монодентатными (*dentatus* – зубчатый). Следовательно, количество лигандов будет соответствовать координационному числу.

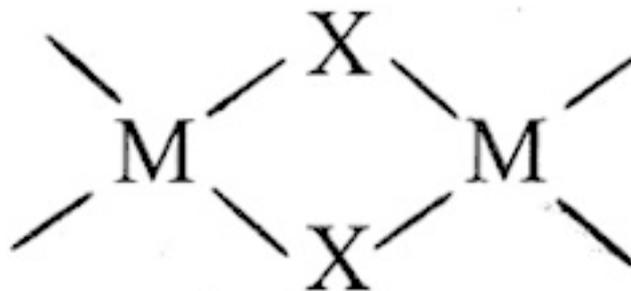
Существуют лиганды, которые называются полидентатными, которые могут предоставить две или более электронных пар центральному атому для образования комплекса. Комплекс, состоящий из центрального атома и одного или нескольких полидентатных лигандов, называется хелатным соединением или хелатом. В некотором смысле две или более электронодонорных групп каждого лиганда действуют как клешни, захватывающие центральный атом при образовании связи с ним. Таким образом, полифункциональные молекулы или ионы могут присоединяться к центральному атому металла более, чем одним атомом группы. Термин «хелат» первоначально использовали для обозначения бидентатного характера группы, но впоследствии он был перенесен на все полидентатные лиганды, и стал применяться, как для названия хелатной группы, так и для комплекса в целом.

Примеры лигандов различной дентатности.

1. Монодентатные лиганды: H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^- ...
2. Бидентатные лиганды: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2$ (этилендиамин).
3. Тридентатные лиганды: диацетоамин
и далее вплоть до октадентатных.

Для бидентатных лигандов типа SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ возможно образование равноценных связей с образованием циклов. Причем связи в этом случае пространственно и энергетически симметричны.

Другой большой класс соединений в которых образуются в частности четырехчленные циклы составляют мостиковые комплексы. В этом случае донорный атом связывает два иона металла и его называют мостиковой группой:



где $\text{X} \equiv \text{OH}^-$, NH_2^- , Cl^- .

Среди факторов, которые влияют на устойчивость комплексов, необходимо отметить следующие:

1. дентатность лиганда: комплексы с полидентатными лигандами более устойчивы, чем с монодентатными;
2. размер хелатного цикла: наибольшей устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклы;
3. пространственные факторы;
4. резонансные эффекты.

Количественную оценку образующихся комплексных соединений можно сделать сравнивая их константы устойчивости. Рассмотрим устойчивость комплексных соединений меди с лигандами различной дентатности, включающие в состав аминные группы:

	Характеристика лиганда	$\lg \beta_n$	ХЭ
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Монодентатный лиганд Хелатный цикл отсутствует	11,9	
$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+}$	Этилендиамин Бидентатный лиганд Два хелатных цикла	20,0	8,1
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_2)_2]^{2+}$	Триэтилентетраамин Тетрадентатный лиганд Три хелатных цикла	20,5	8,6

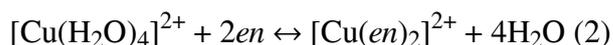
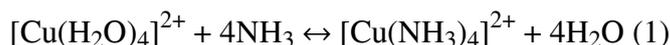
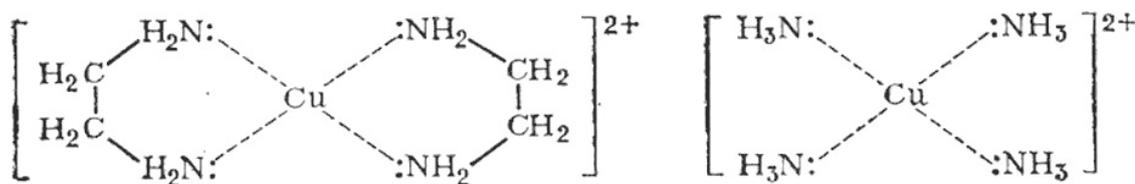
Увеличение устойчивости комплекса с увеличением дентатности лиганда называют

$$\text{ХЭ} = \lg \frac{\beta_2}{\beta_1}, \quad \beta_2 > \beta_1.$$

хелатным эффектом ХЭ:

(1.15)

Рассмотрим образование комплексов меди с аммиаком и этилендиамином ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, введем обозначение en):



Устойчивость комплексного соединения симбатна количеству образующихся циклов. Играет роль энергетика и пространственная организация связи.

$$\Delta G = -RT \ln K$$

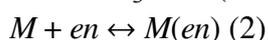
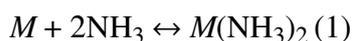
Энергия Гиббса
$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S$$
 .

Теплота образования ΔH практически одинакова при образовании связи, как для аммиака, так и для этилендиамина, т. к. в обоих случаях образуется связь через азот. Поэтому энтальпийная составляющая отличается незначительно. Следовательно, дело в энтропийном факторе, который характеризуется изменением числа степеней свободы системы:

для 1 реакции:	было - 5	стало - 5
для 2 реакции:	было - 3	стало - 5

Таким образом, во второй реакции наблюдается увеличение числа частиц в системе, рост энтропии, что приводит к росту устойчивости данного соединения и выражается в конечном счете хелатным эффектом.

Более того, существует выигрыш в кинетике процесса. Рассмотрим две реакции с участием в качестве лигандов аммиака и этилендиамина.

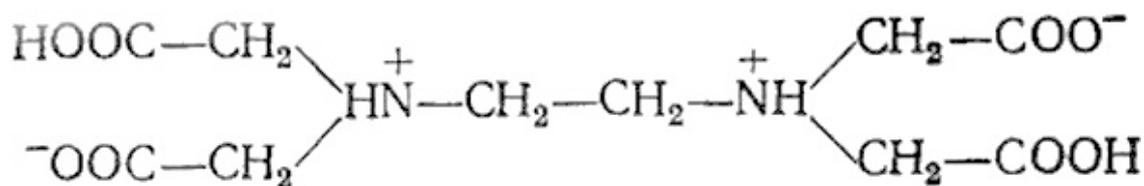


Если рассматривать механизм, учитывая ступенчатое комплексообразование, то образование соединений по обеим реакциям происходит в две стадии:

1 реакция	Образование связи с 1 молекулой NH_3	Случайное событие
	Образование связи с 2 молекулой NH_3	Случайное событие
2 реакция	Образование связи с азотом одной амино-группы	Случайное событие
	Образование связи с азотом второй амино-группы	Предопределенное событие. Вероятность больше, т.к. для образования связи необходим только поворот вокруг своей оси.

Таким образом, одним из преимуществ применения хелатных соединений является высокая кинетика по сравнению с образованием комплексных соединений с монодентатными лигандами.

Наиболее часто и широко применяются хелатные соединения, сочетающие функциональные группы карбоновых кислот с аминогруппами, – комплексоны. Наиболее известен из них комплексон III (трилон Б), представляющий собой двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Чрезвычайно высокая устойчивость комплексных соединений с комплексоном III объясняется тем, что при образовании комплекса возможно образование пяти пятичленных циклов (4 цикла через карбоновые группы и 1 цикл через атомы азота). Комплексоном III широко используется в аналитической химии и технологии. Практически каждый катион металла образует комплекс с комплексоном III в мольном соотношении 1:1.

Комплексы различных металлов характеризуются различным значением констант устойчивости, которые увеличиваются с увеличением заряда катиона, например:

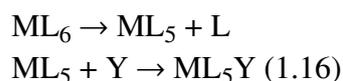
Катион	$\lg \beta_n$
Cu^{2+}	16,3
Sc^{3+}	23,1
Th^{4+}	23,2
U^{4+}	25,5

Ионы, образующие более устойчивые соединения могут существовать в более кислой среде.

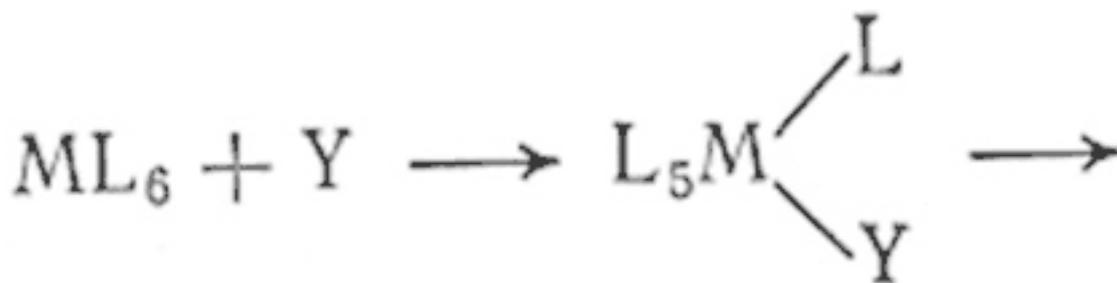
Возможность образования комплексов в присутствии различных лигандов определяется соотношением констант устойчивости соответствующих комплексных соединений. В зависимости от скорости обмена лигандами, а иногда и центральными ионами, различают инертные и лабильные комплексы. Лабильность комплексов отнюдь не означает, что эти комплексы не устойчивы, т. к. лабильность – понятие кинетическое, а устойчивость – понятие термодинамическое.

Новый комплекс может образоваться в результате замены одного или нескольких лигандов. Эти реакции относятся к реакциям диссоциации или замещения.

В реакциях диссоциативного типа первой, медленной стадией является мономолекулярная диссоциация, за которой следует быстрая стадия присоединения нового лиганда.



В реакциях, которые проходят по механизму замещения, скорость определяющей является бимолекулярная реакция присоединения лиганда, за которой следует быстрая диссоциация образовавшегося интермедиата:



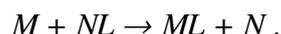
Механизм замещения чаще имеет место при взаимодействии комплексов металлов с незаполненными *d*-орбиталями, координационное число которых благодаря этому может возрастать.

Можно выделить следующие общие положения о реакционной способности комплексов [3]:

1. комплексы переходных металлов, как правило, более инертны, чем аналогичные комплексы других металлов. Например, комплекс Ni(II) с ЭДТА более инертен, чем соответствующий комплекс Ca(II);
2. наиболее инертные комплексы образуют переходные металлы с электронной конфигурацией d^3 , d^8 , а также d^5 и d^6 . Например, гексароданидохромат (III), тетрахлорплатинат (II), гексацианоферрат (III) и гексацианоферрат (II);
3. инертность изоэлектронных комплексов переходных металлов возрастает с увеличением номера периода. Например, инертность комплексов 1,10 – фенантролина повышается в следующем ряду центральных ионов:

Fe(II) <	Ru(II) <	Os(II)
$3d^6$	$4d^6$	$5d^6$

4. как правило, комплексы с большим координационным числом более инертны. Например, гексацианоникелат (II) более инертен, чем тетрацианоникелат (II);
5. хелаты металлов более инертны, чем соответствующие комплексы, образованные монодентатными лигандами;
6. нейтральные незаряженные комплексы обычно реагируют медленнее, чем комплексные ионы;
7. полиядерные комплексы, как правило, гораздо более инертны, чем соответствующие моноядерные комплексы;
8. реакции замещения центрального иона в хелатах обычно идут медленно:



Вопросы, касающиеся процессов комплексообразования чрезвычайно сложны. Надо иметь в виду, что комплексные соединения могут образовываться не только в растворе, и с точки зрения закономерностей образования комплексных соединений можно объяснить многие процессы межфазного распределения, реализуемые в сорбционных и экстракционных системах, которые могут быть интерпретированы как процессы гетерополярного комплексообразования, хотя математический аппарат описания и терминология могут различаться.

1.3. Процессы гидролиза

Гидролиз, константы гидролиза. Протолиз, константы протолиза. Моноядерный и полиядерный гидролиз. Образование полиядерных гидроксокомплексов. Оляция и оксоляция. Замещение анионами.

Ранее рассмотрели некоторые вопросы, связанные с процессами комплексообразования в целом. В данном разделе рассмотрим процессы образования гидроксокомплексов, которые можно рассматривать и как частный случай процессов комплексообразования, и как проблемы, имеющие самостоятельное, чрезвычайно важное значение.

Во-первых, образование гидроксокомплексов свойственно большинству элементов, которые традиционно представляют интерес для радиохимии, химии и технологии редких, рассеянных и радиоактивных веществ.

Во-вторых, для элементов, которые находятся на микроконцентрационном уровне, невозможно не учитывать процессы гидролиза при описании их поведения в водных растворах, как одну из причин изменения их состояния, которое определяет их поведение в процессах межфазного распределения и может привести к потерям при проведении различных технологических операций.

В-третьих, гидролиз следует рассматривать как начальную стадию образования гетерогенных систем, твердых соединений – оксидов, применяемых в случае целенаправленного синтеза в различных целях.

Процесс образования гидроксокомплексов можно описать с различных позиций:

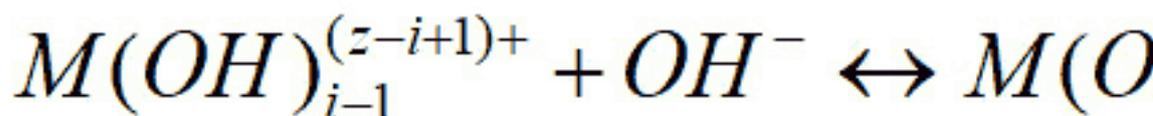
1. образование гидроксокомплексов;
2. реакции гидролиза;
3. реакции протолиза.

Образование гидроксокомплексов

В предельно упрощенном виде процесс образования гидроксокомплексов можно описать следующим образом:



.....



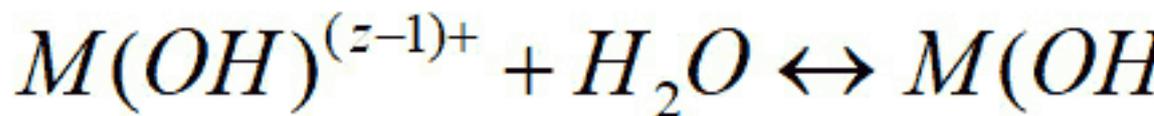
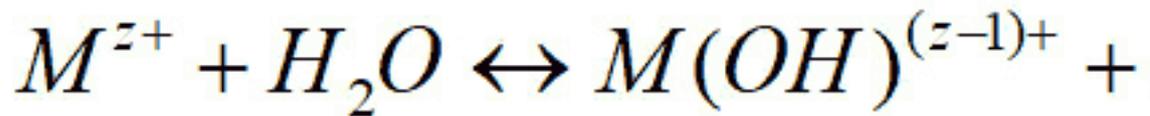
В соответствии с принципом Бьеррума процесс осуществляется ступенчато и не обязательно протекает до нейтральной формы, но предполагается образование и отрицательно заряженных форм. Каждую ступень можно охарактеризовать ступенчатой константой, а в общем виде – общей константой образования гидроксокомплексов.



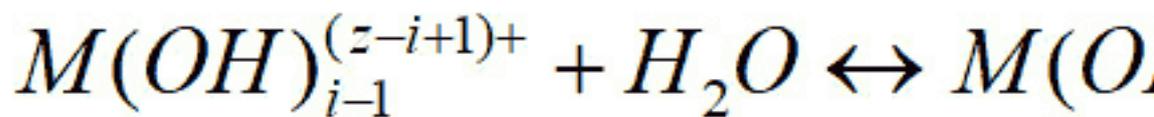
$$\beta_i = K_1 \cdot K_2 \cdots K_i$$

Однако к образованию гидроксокомплексов приводят также реакции гидролиза и протолита.

Реакция гидролиза



.....



γ_i – ступенчатые константы гидролиза, в них не входит концентрация H_2O , т. к. принято считать, что концентрация растворителя – большая постоянная величина, поэтому ее включают в константу. Константа гидролиза общая:

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.