

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА

И ПРИМЕНЕНИЯ
ТОНКОСЛОЙНЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОРБЕНТОВ

БЕТЕНЕКОВ Н.Д.

Николай Бетенеков

**Физико-химические
основы синтеза и
применения тонкослойных
неорганических сорбентов**

«ЛитРес: Самиздат»

2018

Бетенеков Н. Д.

Физико-химические основы синтеза и применения тонкослойных
неорганических сорбентов / Н. Д. Бетенеков — «ЛитРес:
Самиздат», 2018

ISBN 978-5-532-10887-5

Монография предназначена в помощь студентам и аспирантам вузов России
при освоении ими теоретических курсов "Радиохимия" и "Технология редких,
рассеянных и радиоактивных элементов" .

ISBN 978-5-532-10887-5

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

Содержание

Введение	6
1. Физико-химические особенности состояния и поведения вещества в микроконцентрациях в водных растворах	9
1.1. Значение микро концентрационного уровня растворов в общей и прикладной радиохимии	9
1.2. Ионно-дисперсное состояние микрокомпонентов в растворах. Комплексные соединения	14
1.3. Процессы гидролиза	34
1.4. Дисперсные системы. Коллоиды	48
Конец ознакомительного фрагмента.	54

Министерство образования и науки Российской Федерации

Уральский Федеральный университет имени

Первого Президента России Б. Н. Ельцина

Редактор академик РАН Б. Ф. Мясоедов

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

Введение

На современном этапе интенсивного развития металлургической промышленности, ядерной и тепловой энергетики, использования мощных транспортных средств с ядерными энергетическими установками, непрекращающихся испытаний ядерного оружия, трагических ядерных инцидентов в Кыштыме и Чернобыле важное место начинают занимать проблемы, связанные с присутствием и поведением в окружающей среде техногенно рассеянных радиоактивных веществ.

Особая роль в решении указанных проблем принадлежит сорбционной технологии, в частности, с применением неорганических сорбентов. Последние, по сравнению с органическими ионитами, обладают более высокой селективностью, химической, радиационной и термической устойчивостью. В пятидесятые годы стала очевидна перспективность использования неорганических сорбентов, особенно в гранулированной форме, в радиохимической технологии для переработки высокоактивного облученного ядерного горючего [1], дезактивации сточных вод [2], изготовления источников ионизирующего излучения с высокой удельной активностью [3, с.84], очистки контурных вод ядерных реакторов [4, с.280], концентрирования урана из природных, в частности, морских вод [5], в радиохимическом анализе и аналитической химии [6], в технологии особо чистых неорганических веществ [7] и гидрометаллургии [8], в медицине и биологии [9]. В подавляющем большинстве перечисленных технологических и аналитических задач необходимо концентрировать малые количества радиоактивных или стабильных примесей (микрокомпонентов) из больших объемов водных растворов с разнообразным солевым составом. Некоторые специальные задачи радиохимического анализа производственных растворов и природных вод, в частности, на содержание короткоживущих радионуклидов, включают концентрирование как предварительную стадию и требуют экспрессного проведения этой операции. Неорганические сорбенты в гранулированной форме, полученные известными способами (сушка, замораживание с последующим размораживанием, прессование, гранулирование окатыванием и прессформованием, импрегнирование и осаждение в пористых материалах, получение сферических частиц методом падающей капли [10, с.31]), не удовлетворяют требованиям экспрессного концентрирования микрокомпонентов.

Основное отличие неорганических сорбентов от органических ионообменников состоит в замедленности гелевой диффузии сорбируемых ионов. Причиной диффузионных затруднений является жесткость скелета неорганических полимерных и кристаллических фаз, отсутствие набухания, незначительный размер пор. Поэтому сорбционная способность неорганических сорбентов существенно зависит от степени развития их поверхности, что находит отражение в связи коэффициента закона Генри (k_r) с величиной удельной поверхности ($S_{уд}$) [11, с.115]:

$$k_r = C_c / C_p = M_c V_p / \alpha V_c \quad M_p = M_c V_p / M_p m \quad h \quad S_{уд} = k_d h S_{уд}, \quad (1)$$

здесь C_c – концентрация сорбированного микрокомпонента в твердой фазе (моль/см³); C_p – концентрация микрокомпонента в растворе (моль/см³); M_c и M_p – абсолютные количества микрокомпонента соответственно в твердой и жидкой фазах (число атомов); $V_c = \alpha V_c = (h S q / m) \quad m / q = h S_{уд} t$, где V_c и V_c' – общий объем сорбента и объем, доступный для сорбции (см³); m и $m' = h S q$ – общая масса сорбента и масса сорбента, доступная для сорбции (г); h – толщина сорбционного слоя (см); S – поверхность сорбционного слоя (см²); q – плотность сорбента (г/см³); $S_{уд} = S / m$ – удельная поверхность сорбента (см²/г); $k_d = M_c V_p / M_p m$ – коэффициент распределения, определяемый в опыте (см³/г). Отсюда

$$k_d = k_r h S_{уд} \quad (2)$$

Подобная зависимость коэффициента распределения от величины удельной поверхности подтверждается экспериментально [12].

Принципиально высокой удельной поверхностью могут обладать мелкодисперсные материалы с радиусом частиц, равным толщине сорбционного слоя ($r=h$). В этом случае весь объем сорбирующего материала становится доступным для сорбции ($\alpha=1$) и коэффициент распределения при дальнейшем уменьшении размера частиц перестает зависеть от удельной поверхности ($k_d = k_r$). Однако мелкодисперсные материалы не пригодны для загрузки хроматографических колонн из-за большого гидравлического сопротивления потоку жидкости.

Увеличение размера частиц путем гранулирования до единиц миллиметра не во всех случаях приводит к формированию пористых гранул с высокоразвитой поверхностью [13]. Так в случае легкокристаллизующихся неорганических осадков происходит быстрая кристаллизация, сопровождающаяся срастанием первичных кристаллитов друг с другом, вследствие чего поверхность их, а, следовательно, и сорбционная способность уменьшаются. Например, осадки сульфидов металлов по этой причине имеют небольшую удельную поверхность (около $1\text{ м}^2/\text{г}$) [14].

Выделяют по крайней мере четыре текстурных типа гелей, которые формируются из кристаллитов одного и того же размера, но различаются по их взаимному расположению в грануле материала [15]. Текстурированный тип матрицы неорганического сорбента в значительной мере определяет его селективность и кинетические характеристики. Научные основы направленного регулирования пористой структуры неорганических сорбентов и катализаторов созданы большой группой физико-химиков на примере детального изучения силикагеля, производство которого в гранулированной форме уже давно освоено промышленностью. Подробный обзор этих работ приводит И. Е. Неймарк [13].

Результаты фундаментальных исследований за последние годы положены в основу синтеза и других групп неорганических сорбентов в гранулированной форме [16-18]. Получающиеся сорбенты представляют собой сферические гранулы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, значительной ионообменной емкостью, механически устойчивы и рекомендованы для решения многочисленных технологических задач [8-10]. Однако и для этих сорбентов массоперенос сорбируемых ионов лимитируется диффузией в транспортных порах [19], а время полубмена велико [18].

Предложение И. В. Мелихова о получении неорганических сорбентов с оптимальной иерархической структурой находится пока еще на стадии лабораторной проверки [20]. Поэтому заманчивой представляется идея исключить из гранулы неорганического ионообменника ее внутреннюю, балластную при сорбции микрокомпонентов часть, оставив лишь наружную поверхность, соизмеримую по толщине с толщиной сорбционного слоя (h). Реализации идеи благоприятствовало то обстоятельство, что начатые С. Г. Мокрушиным [20] еще в 30-е годы исследования ламинарных систем привели к развитию теории и практики химических методов осаждения тонких пленок различных неорганических веществ на поверхности подложек разнообразной природы [21].

Химические методы осаждения пленок из водных растворов положены в основу синтеза новой разновидности гранулированных неорганических коллекторов – тонкослойных неорганических сорбентов (ТНС) [22-30]. Для получения ТНС могут быть использованы гранулы органических и неорганических носителей. В некоторых случаях представляют интерес носители в форме пластин, волокон и т.п. Для такого рода сорбентов можно было ожидать улучшения сорбционно-кинетических характеристик неорганических коллекторов в силу уменьшения вклада внутренней диффузии сорбата. ТНС принципиально отличаются от сорбентов, полученных методом импрегнирования, как более высокой механической устойчивостью, так и воз-

возможностью нанесения пленок на непористые, ненабухающие материалы с гладкой поверхностью (стекло, пластмассы и т.п.) при полном покрытии пленкой всей поверхности носителя.

Разработка физико-химических основ синтеза ТНС и исследование их свойств составляли первую задачу работы.

Создание способов изготовления механически устойчивых, хорошо фильтрующихся неорганических сорбентов в гранулированном виде открывает широкие перспективы их использования для концентрирования и разделения элементов как в статических, так и в динамических условиях. Переработке могут быть подвергнуты производственные и природные растворы разнообразного солевого состава. Для такого рода многокомпонентных систем решающее влияние на сорбционное поведение микрокомпонентов оказывает их химическое состояние в растворе.

Теория статической, кинетики и динамики сорбции не учитывает всего многообразия взаимосвязанных форм нахождения сорбата в жидкой фазе – различные ионные и молекулярные формы, коллоиды истинные и сорбционного типа [31, с.38]. Более того, в существующих теоретических представлениях [32] принимается, что скорость химических реакций в растворе значительно превышает скорость сорбции. В то же время известны многочисленные случаи, когда химические реакции в растворе с участием ультрамалых концентраций веществ протекают в течение достаточно длительного времени. Так, большинство радиохимиков признают необходимость длительной выдержки растворов перед сорбционными экспериментами (сутки и более с момента приготовления раствора). Эту операцию проводят для установления равновесия между формами химически неоднородного сорбата. Введение в теорию сорбции ряда новых положений, учитывающих отмеченные особенности поведения и состояния сорбата-микрокомпонента, составляло вторую задачу настоящей работы.

В третью задачу работы входило определение областей практического использования ТНС. Здесь в первую очередь обращено внимание на решение таких технологических и аналитических проблем, которые связаны с концентрированием и разделением микрокомпонентов, в частности, с экспрессным концентрированием радионуклидов из природных вод с различным содержанием солей с целью их последующего радиометрического или спектрометрического определения. Предпочтительность использования ТНС для концентрирования микрокомпонентов следует из того, что сорбенты являются композиционными материалами, у которых значительную роль занимает носитель. По этой причине полная сорбционная емкость ТНС в расчете на единицу массы или объема сорбента как композиции в целом уступает емкости их гранулированных аналогов (не содержащих носитель, или связующие добавки).

В случае ТНС следует ожидать более полной реализации теоретически достижимой емкости в расчете на единицу массы сорбирующего вещества в силу доступности сорбционных центров. Кроме того в ряде случаев необходимо учитывать и сорбционную емкость носителя. Поэтому в диссертационной работе рассматриваются также вопросы концентрирования и разделения элементов при относительно большой их концентрации в растворе. Решён ряд технологических задач по концентрированию благородных и платиновых металлов, урана и плутония.

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

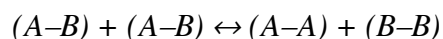
Понятие и границы микро концентрационного уровня. Значение микро концентрационного уровня растворов в общей и прикладной радиохимии: особенности поведения радионуклидов-микрокомпонентов в водных растворах. Формы состояния радионуклидов-микрокомпонентов в водных растворах.

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



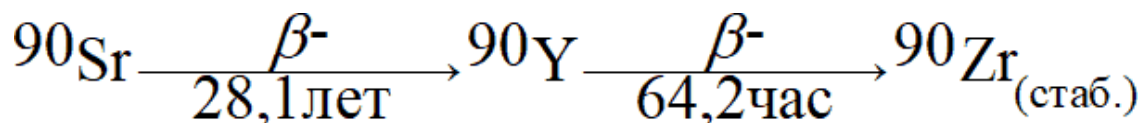
сдвинута влево, и вероятность образования между примесями химических соединений или ассоциатов ($B-B$) в результате крайне редких соударений сольватированных частиц ($A-B$) ничтожно мала.

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.

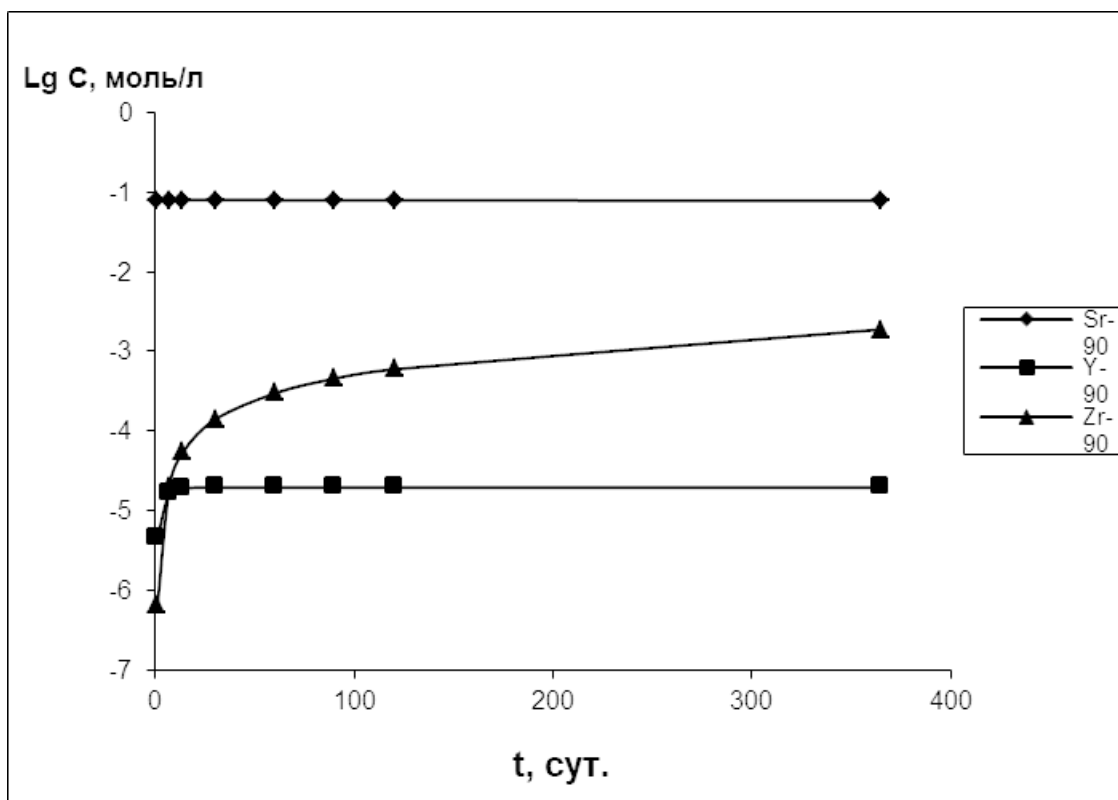


Рис. 1.1. Изменение состава раствора Sr-90 активностью 1 Ки/мл.

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.

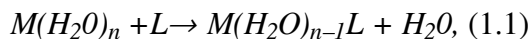
1.2. Ионно-дисперсное состояние микрокомпонентов в растворах. Комплексные соединения

Комплексные (координационные) соединения. Устойчивость координационных соединений. Внутрикомплексные (хелатные) соединения. Лиганды. Дентатность лиганда. Монодентатные и полидентатные лиганды. Устойчивость внутрикомплексных 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:



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.

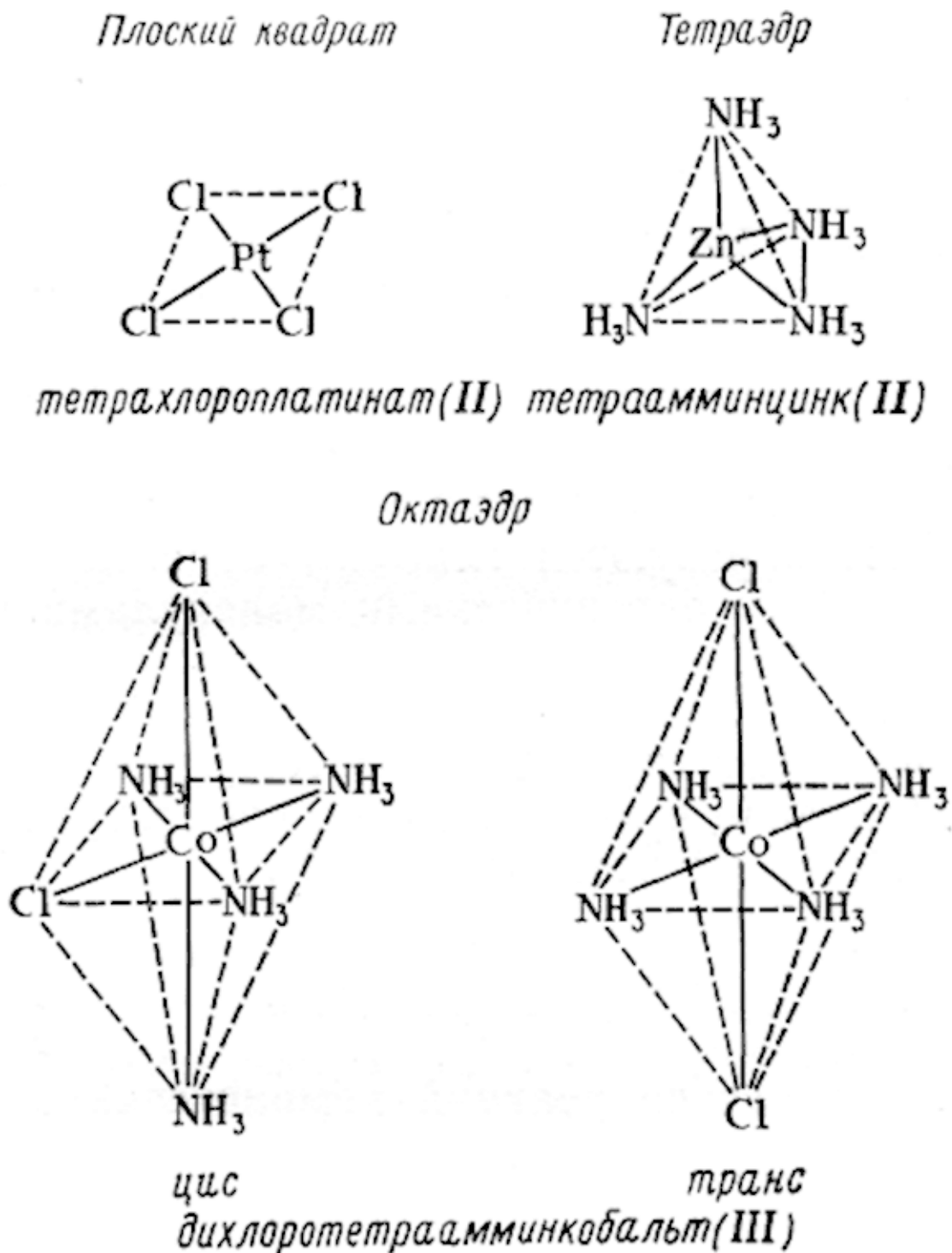
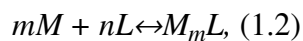


Рис. 1.2. Образование комплексов различной структуры [1] .

Равновесия реакций комплексообразования

В общем случае образование комплексного соединения можно выразить следующим уравнением:



тогда термодинамическая константа комплексообразования:

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

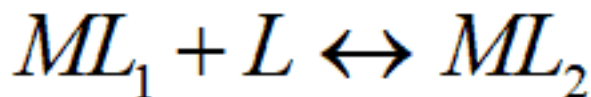
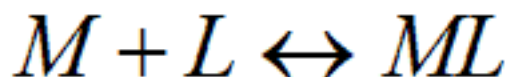
где $a_M = f[M]$ – активность, f – коэффициент активности, $[]$ – символ концентрации. Согласно теории Дебая-Хюккеля, коэффициенты активности в разбавленных растворах в первом приближении определяются только ионной силой раствора и могут быть рассчитаны по уравнению Дэвиса [2].

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

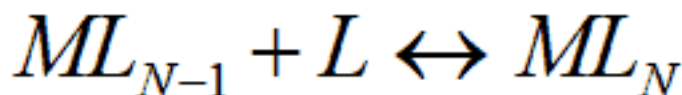
$$\beta_{M_m L_n} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \quad (p, T, J = \text{const})$$

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

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



.....



Проведя подстановки:

$$[ML] = K_1[M][L]$$

$$[ML_2] = K_1K_2[M][L]^2$$

.....

$$[ML_N] = K_1K_2 \cdots K_N[M][L]^N$$

получаем

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

.....

$$\beta_N = K_1 \cdot K_2 \cdots K_N = \prod_{i=1}^N K_i \quad , \quad (1.6)$$

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 :

$$ML \rightarrow M + L \quad k = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

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

$$K'_N = k_1 k_2 \cdots k_N = \frac{1}{\beta_N} \quad (1.8)$$

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:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots +$$

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

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

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

, N – максимальное число лигандов в комплексе.

Общую концентрацию лиганда можно определить:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \cdots +$$

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

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 $C_L < 10C_M$, то при расчете нельзя пренебрегать связанным в комплекс лигандом.

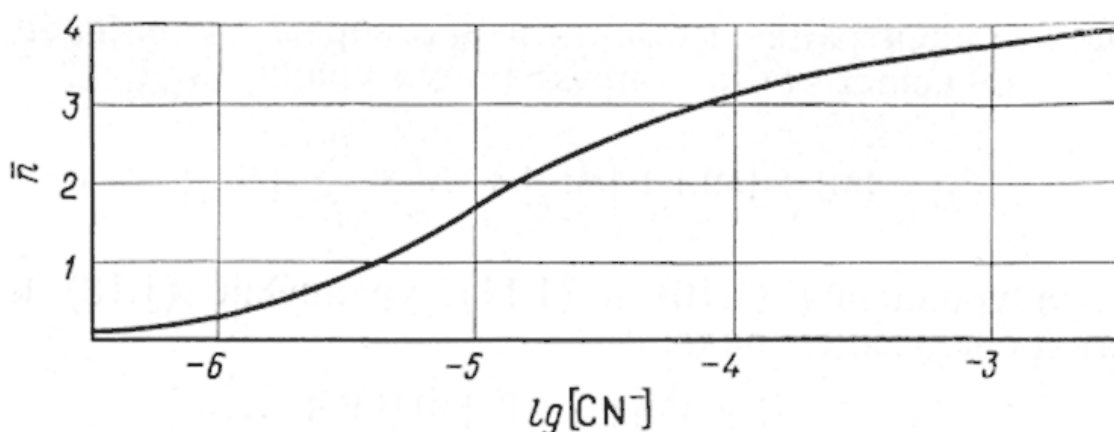


Рис. 1.3. Изменение среднего лигандного числа в зависимости от концентрации лиганда для цианидных комплексов кадмия [1].

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

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

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

Из определения следует $i=0$. α_i зависят только от концентрации лиганда и не зависят от концентрации металла в растворе (рис. 1.4).

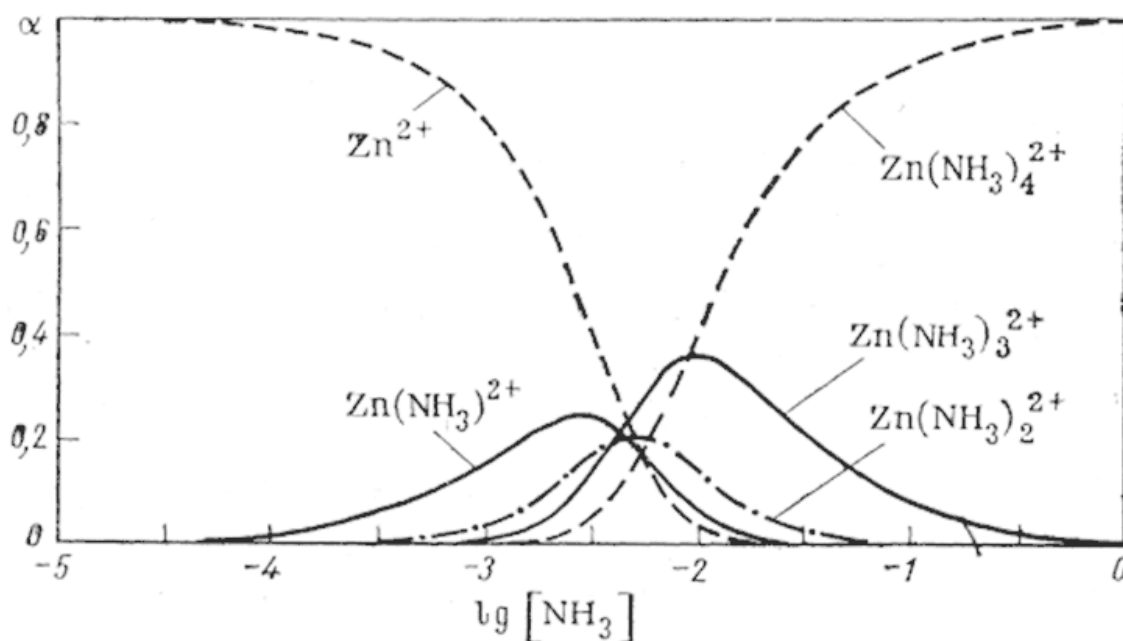


Рис. 1.4. Доля аммиачных комплексов цинка, как функция концентрации свободного аммиака [2].

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

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

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

$$\alpha_{ji} = \frac{[ML_{ji}]}{C_M} = \frac{\beta_{ji}[L_j]^i}{1 + \beta_{11}[L_1] + \beta_{12}[L_1]^2 + \dots + \beta_{1N}[L_1]^N + \beta_{21}[L_2] + \beta_{22}[L_2]^2 + \dots + \beta_{2N}[L_2]^N},$$

или в общем случае

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

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 особенностью к поляризации, следовательно, зарядом и радиусом иона, т.е.

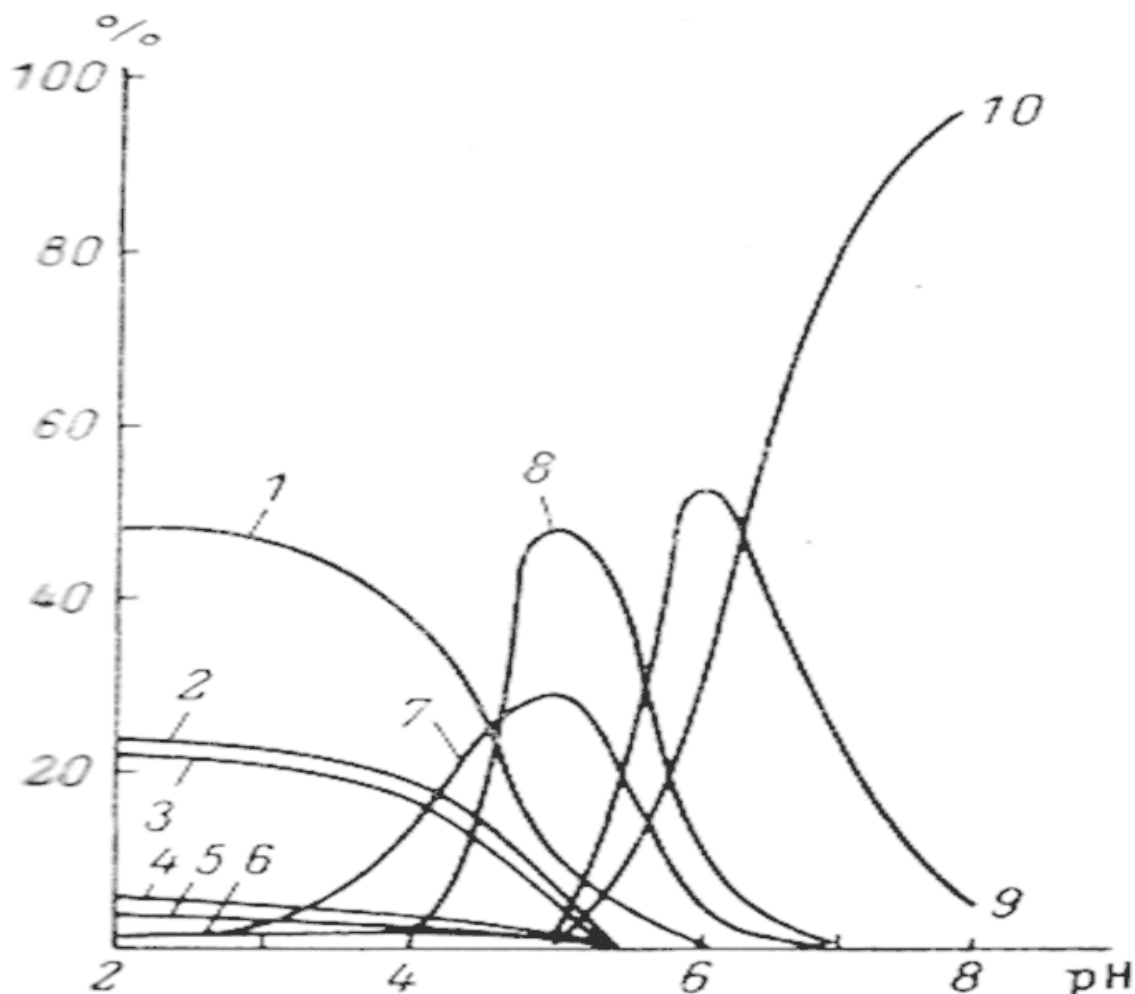
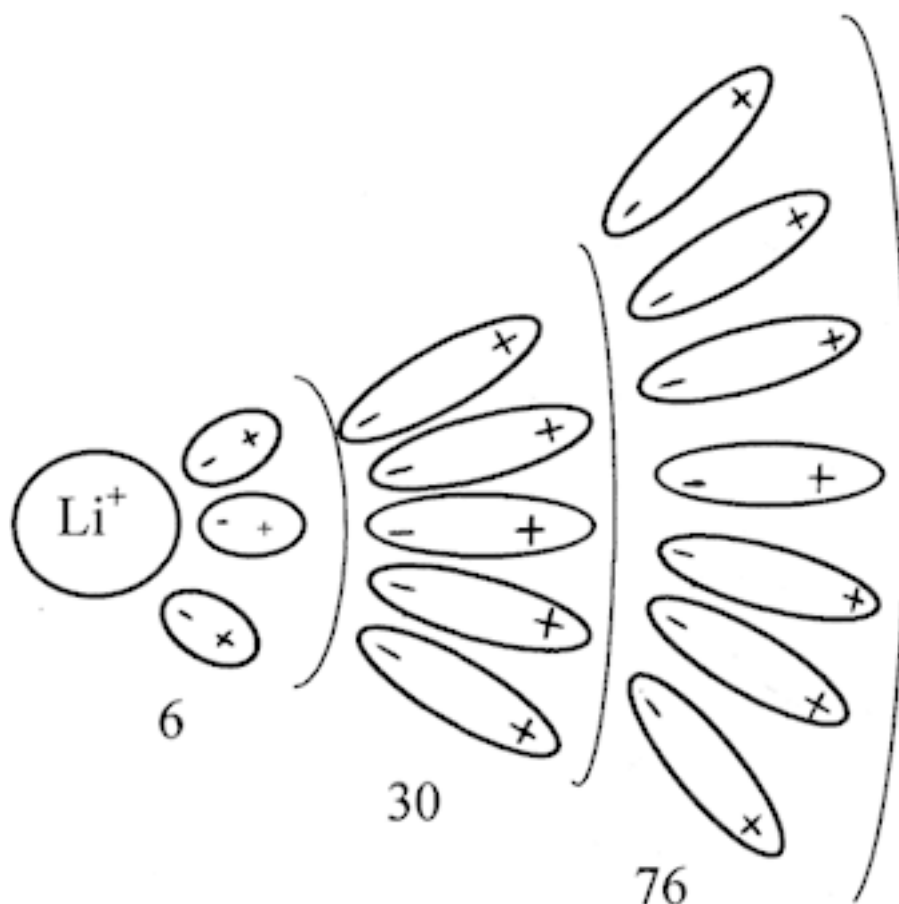


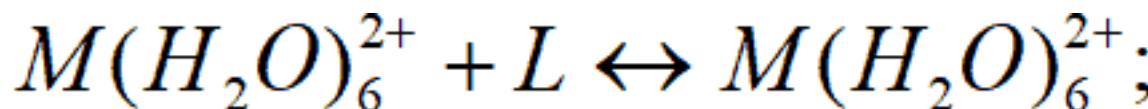
Рис. 1.5. Состояние урана (VI) в морской воде в зависимости от pH: 1 – UO_2F^+ ; 2 – UO_2SO_4 ; 3 – UO_2^{2+} ; 4 – UO_2Cl^+ ; 5 – $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$; 6 – UO_2F_3^- ; 7 – UO_2OH^+ ; 8 – $\text{UO}_2(\text{OH})_2$; 9 – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$; 10 – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$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

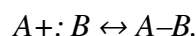
Обычно реакции комплексообразования рассматривают, используя понятия теории кислот и оснований Льюиса.

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.

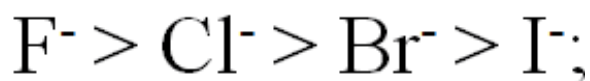
Основания – это соединения, обладающие неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки другого атома; кислота – соединения, которые могут использовать неподеленную пару электронов атома другой молекулы с тем, чтобы завершить образование 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 :



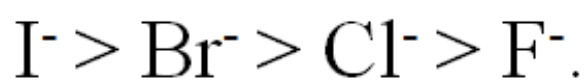
Однако, в то время как Льюис считал самым важным при образовании комплекса появление ковалентной связи, Пирсон включил в рассмотрение и другие типы взаимодействия, в том числе и те, которые приводят частично или полностью к электростатической (ионной) связи. Таким образом, к кислотно-основным реакциям, 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+}



для Hg^{2+}



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.

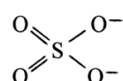
Жесткие кислоты. Электронная оболочка жестких кислот характеризуется высокой стабильностью относительно внешних электрических полей. Наиболее жесткой кислотой является протил, который из-за отсутствия электронной оболочки и чрезвычайно малого радиуса прочно связывается с активным центром молекулы основания. 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:



жесткость кислород	группы	определяет	мягкость сульфидная сера.	группы	определяет
-----------------------	--------	------------	------------------------------	--------	------------

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_2O , OH^- , F^- , Cl^- , $CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , R_2O , $-NH_2$, RNH_2 , $R=O$, N_2H_4	Br^- , C_5H_5N (пиридин), NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2	I^- , S^{2-} , R_2S , RS^- , SCN^- , $S_2O_8^{2-}$, R_3P , CN^-

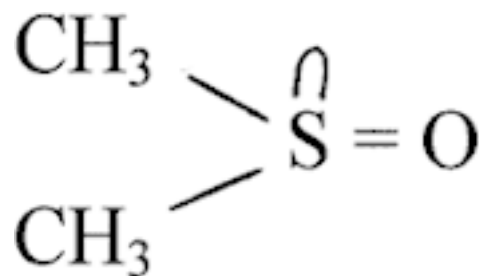
Ln – лантаноиды.

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.

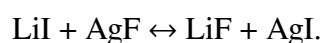
Приведенное высказывание, что жесткие кислоты предпочтительно ассоциируются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями, не означает, что не могут быть получены соединения жесткой кислоты с мягким основанием и наоборот. Например, CH_3^- является мягким основанием, однако легко можно 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.

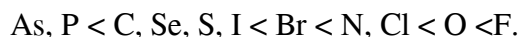
1. Ионы металлов с электронной структурой инертного газа, т.е. щелочные, щелочно-земельные, лантаноиды и актиноиды. Все они образуют комплексы со связями электростатического характера. Ионы этих металлов взаимодействуют с анионами небольшого размера, в особенности F^- и с лигандами, содержащими в качестве 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 однотипными 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.

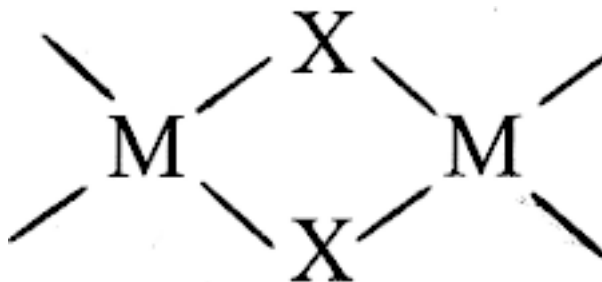
Существуют лиганды, которые называются полидентатными, которые могут предоставить две или более электронных пар центральному атому для образования комплекса. Комплекс, состоящий из центрального атома и одного или нескольких полидентатных лигандов, называется хелатным соединением или хелатом. В некотором смысле две или более электронно-донорных 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.

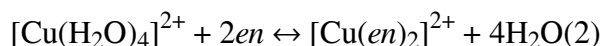
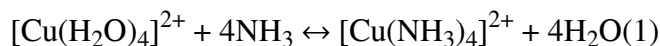
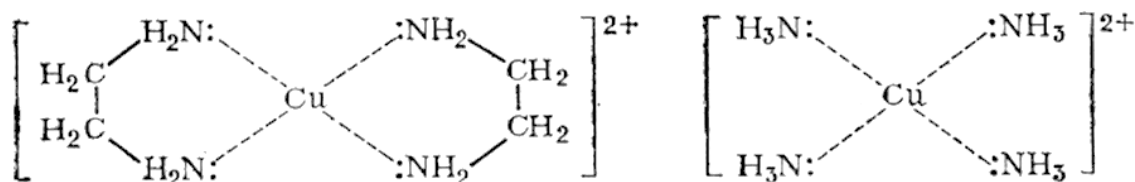
Количественную оценку образующихся комплексных соединений можно сделать сравнивая их константы устойчивости. Рассмотрим устойчивость комплексных соединений меди с лигандами различной дентатности, включающие в состав аминные группы:

	Характеристика лиганда	$\lg \beta_n$	ХЭ
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Монодентатный лиганд Хелатный цикл отсутствует	12	
$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+}$	Этилендиамин Бидентатный лиганд Два хелатных цикла	20	8
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2]^{2+}$	Триэтилентетраамин Тетрадентатный лиганд Три хелатных цикла	21	9

Увеличение устойчивости комплекса с увеличением дентатности лиганда называют хелатным эффектом ХЭ:

$$\text{ХЭ} = \lg \frac{\beta_2}{\beta_1}, \quad \beta_2 > \beta_1. \quad (1.15)$$

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.

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

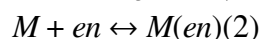
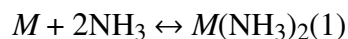
Энергия Гиббса $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S$.

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.

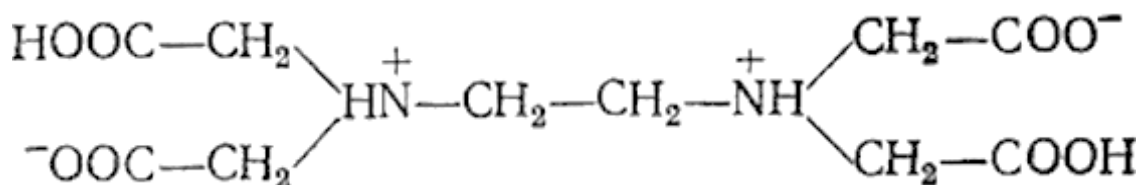


Если рассматривать механизм, учитывая ступенчатое комплексообразование, то образование соединений по обеим реакциям происходит в две стадии:

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). Комплексон 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:

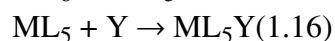
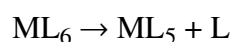
Катион	$\lg \beta_n$
Cu^{2+}	16,3
Sc^{3+}	23,1
Th^{4+}	23,2
U^{4+}	25,5

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

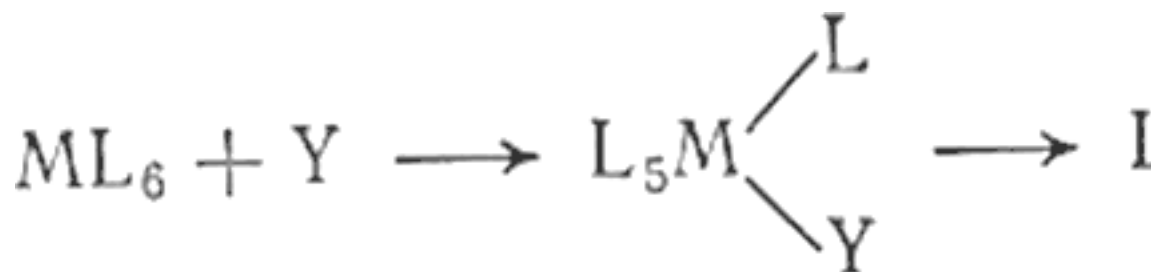
Возможность образования комплексов в присутствии различных лигандов определяется соотношением констант устойчивости соответствующих комплексных соединений. В зависимости от скорости обмена лигандами, а иногда и центральными ионами, различают инертные и лабильные комплексы. Лабильность комплексов отнюдь 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:



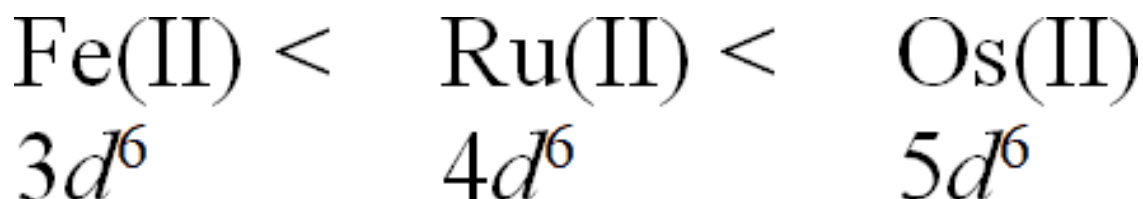
Механизм замещения чаще имеет место при взаимодействии комплексов металлов с незаполненными *d*-орбиталями, координационное число которых благодаря этому может возрастать.

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:



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: $M + NL \rightarrow ML + N$.

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.

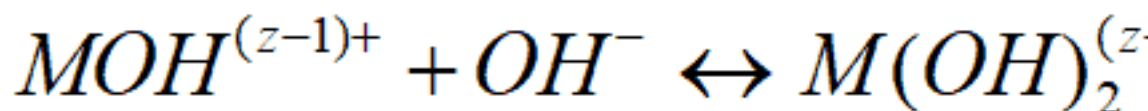
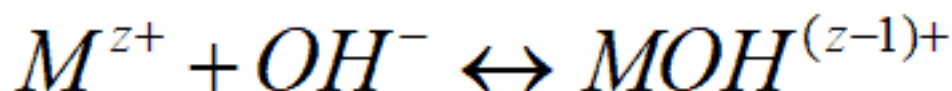
В-третьих, гидролиз следует рассматривать как начальную стадию образования гетерогенных систем, твердых соединений – оксидов, применяемых в случае целенаправленного синтеза в различных целях.

Процесс образования гидроксокомплексов можно описать с различных позиций:

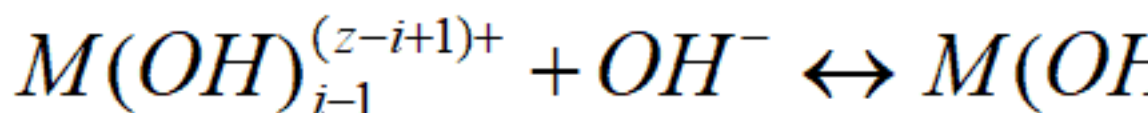
1. образование гидроксокомплексов;
2. реакции гидролиза;
3. реакции протолиза.

Образование гидроксокомплексов

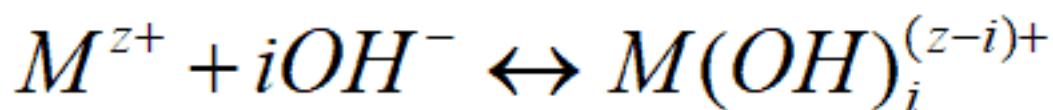
В предельно упрощенном виде процесс образования гидроксокомплексов можно описать следующим образом:



.....

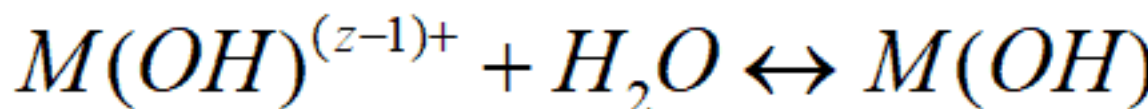
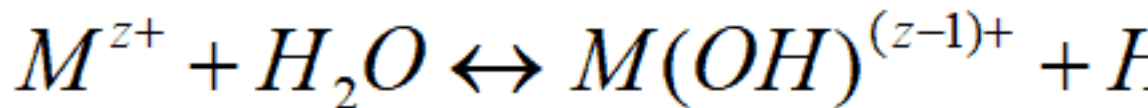


В соответствии с принципом Бьеррума процесс осуществляется ступенчато и не обязательно протекает до нейтральной формы, но предполагается образование и отрицательно заряженных форм. Каждую ступень можно охарактеризовать ступенчатой константой, а в общем виде – общей константой образования гидроксокомплексов.

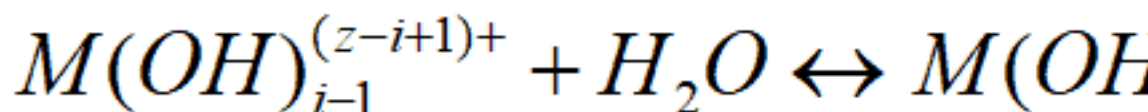


$$\beta_i = K_1 \cdot K_2 \cdots K_i$$

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:

$$b_i = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdots \gamma_i = \prod_i \gamma_i. \quad (1.21)$$

Связь между константами гидролиза и константами образования гидроксокомплексов осуществляется через ионное произведение воды.

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Проведем соответствующую замену в ступенчатой константе образования гидроксокомплексов.

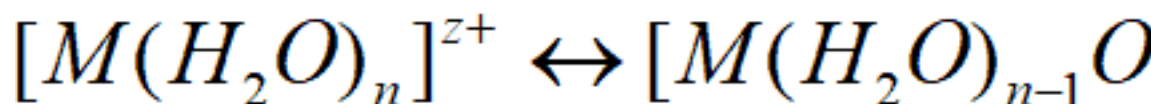
$$K_1 = \frac{[MOH^{(z-1)+}]}{[M^{z+}] \cdot [OH^-]} = \frac{[MOH^{(z-1)+}]}{[M^{z+}]}$$

Константы гидролиза и образования гидроксокомплексов связаны между собой через ионное произведение воды:

$$\gamma_1 = K_1 \cdot K_W \quad b_i = \beta_i \cdot K_W^i \quad (1.23)$$

Реакция протолиза

На основании аквакислотной концепции это же явление можно описать следующим выражением.



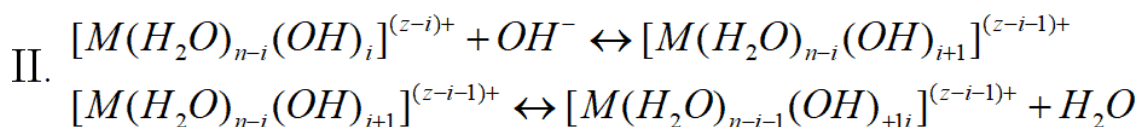
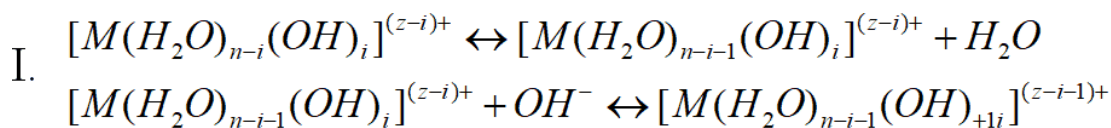
Таким образом, реакция протолиза – это реакция отщепления протона от координированной молекулы воды. В разбавленных растворах ион металла гидратирован, т.е. в ближайшем окружении находятся молекулы воды, с которыми установлена химическая связь. Протолиз – разложение координированной воды. Если концентрация металла в растворе мала и все ионы металла гидратированы, то константы протолиза и гидролиза равны. Тогда возникает вопрос, различаются ли процессы гидролиза и протолиза. Для обсуждения этого вопроса необходимо определить отличаются ли химизм и механизм процессов, описанных с помощью приведенных выражений.

Под химизмом обычно понимают связь начального и конечного состояний системы, сделанное с использованием терминов, образов и понятий общей химии. Информация о механизме физико-химического процесса должна касаться стадийности массопереноса, установления скоростей, выделения лимитирующих стадий.

Рассмотренные выражения показывают, что различны и механизм и химизм процессов, приводящих к образованию гидроксокомплексов в растворе. Однако это не мешает, пользуясь любым из этих представлений и соответствующей системой констант, выполнять расчеты, относящиеся к равновесному состоянию. Поэтому уместны напоминания, встречающиеся в литературе, что «уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи часто являются условными». Следует только добавить, что условность эта сводится к «молчаливому соглашению» об игнорировании различий в химизме и механизме этих процессов, в то время статика этих процессов оперирует константами, отличающимися друг от друга с точностью до ионного произведения воды. Следовательно, для описания равновесного состояния системы можно использовать любой из предложенных подходов.

Что касается механизма, то если рассмотреть возможные пути протекания только одной реакции образования гидроксокомплексов, то можно предположить по крайней мере два независимых варианта, уже рассмотренных ранее, – реакции диссоциации и замещения.

Учитывая, что все комплексные формы должны включать аквагруппы, получаем:



Оба варианта реализуются в две последовательные стадии.

I. вариант:	Отрыв аквагруппы (протекает медленно). Присоединение гидроксил- иона (протекает быстро).
II. вариант:	Присоединение гидроксил- иона с образованием (n+1) координированного комплекса (протекает медленно). Отрыв аквагруппы (протекает быстро).

Очевидно, что здесь различны лимитирующие стадии. Поскольку общую кинетическую картину, а, следовательно, механизм, определяет лимитирующая стадия, то по I варианту – лимитирующая стадия мономолекулярная, а по II варианту – лимитирующая стадия бимолекулярная.

Таким образом, даже в рамках классических представлений об образовании гидроксо-комплексов возможна реализация двух различных механизмов, которые могут сосущество-

вать, хотя им и присущ различный кинетический формализм. Протолиз, по-видимому, не сводится ни к одному из этих процессов, что усложняет и без того неоднозначную картину. Кроме того нельзя исключать проявление и других неальтернативных механизмов. В общем случае если все эти элементарные акты не противоречат никаким фундаментальным законам (в частности, законам сохранения), если нет никаких принципиальных стерических ограничений или затруднений, то следует полагать, что существует независимый вклад каждого из возможных механизмов. В общем случае эти вклады будут зависеть не только от природы гидролизующегося иона, но и от таких характеристик системы, как концентрация реагентов, природа молекул растворителя и характер их взаимодействия друг с другом, присутствие компонентов, не участвующих в данной реакции, но способных влиять на ближний порядок растворителя, диэлектрическую проницаемость среды и т.п.

Таким образом, описание процесса гидролиза с точки зрения равновесного состояния возможно с использованием констант гидролиза или констант комплексообразования (рис. 1.7). Такое описание форм состояния компонентов не дает возможность определить механизм процесса, а следовательно, повлиять на его осуществление.

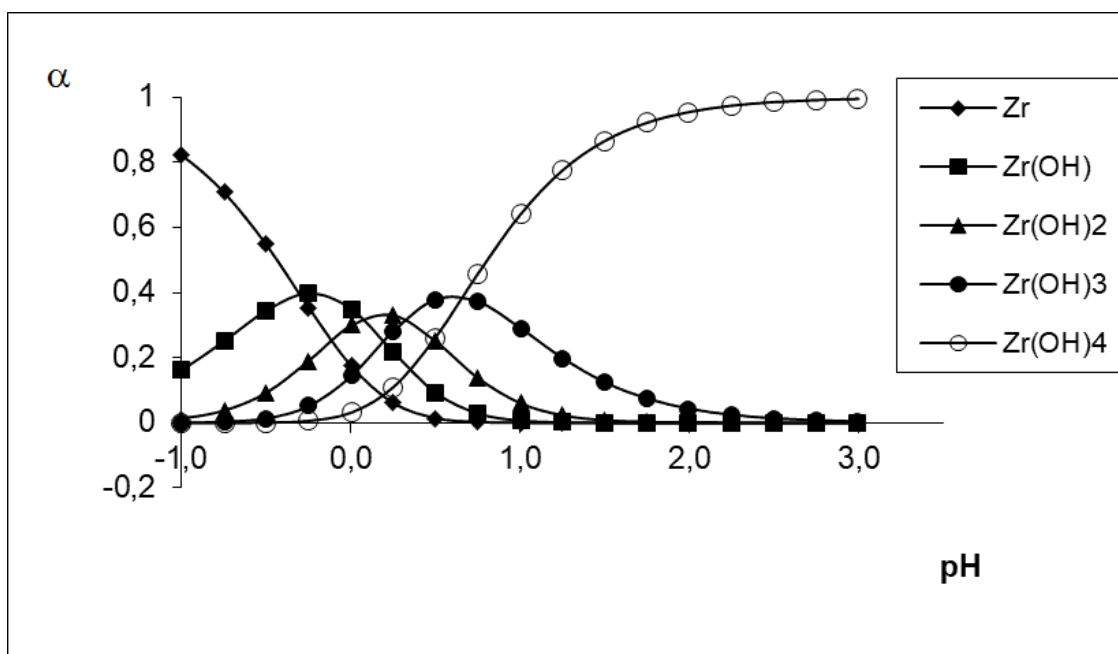


Рис. 1.7. Зависимость доли гидроксоформ Zr(IV) от pH раствора.

В справочной литературе приводят значения как констант гидролиза [4] или констант образования гидроксокомплексов [5]. Для расчетов можно использовать любую систему констант.

Например, для различных форм тория приведены следующие значения ступенчатых констант гидролиза [4]:

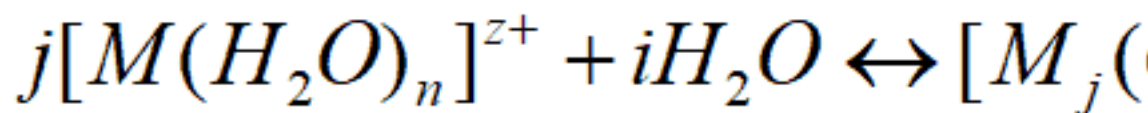
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$	$\text{p}K_{1\Gamma} = 2,36$
$\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$	$\text{p}K_{2\Gamma} = 3,20$
$\text{Th}(\text{OH})_3^{+}$	$\text{p}K_{3\Gamma} = 3,38$
$\text{Th}(\text{OH})_4^0$	$\text{p}K_{4\Gamma} = 3,55$
$\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$	$\text{p}K = 5,26$
$\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$	$\text{p}K = 8,98$
$\text{Th}_3(\text{OH})_3^{9+}$	$\text{p}K = 8,0$
$\text{Th}_3(\text{OH})_5^{7+}$	$\text{p}K = 14,20$

Таким образом показана возможность образования не только мооядерных гидроксо-комплексов, но и полиядерных.

Полиядерный гидролиз

Считают, что использование сильно разбавленных растворов обычно исключает образование полимерных форм. Принято считать порогом полимеризации концентрацию металла 10^{-3} моль/л. Концентрация $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л гарантирует присутствие в растворе только мономерных форм. Однако из работ по изучению коллоидных свойств (а процесс коллоидообразования можно рассматривать как следствие процесса полимеризации) полония, протактиния, циркония, ниобия и других элементов следует, что в принципе возможно образование коллоидных частиц гидроксидов и при значительно меньших концентрациях особенно при увеличении pH раствора. Например, Pu (IV) образует их при концентрации примерно 10^{-7} моль/л и $\text{pH} > 7, 5$, а Eu (III) при такой же концентрации образует их в растворах с $\text{pH} > 11, 0$ [6].

Экспериментально затруднительно однозначно определить границу концентраций процесса полимеризации, т.к. невозможно исключить влияние коллоидных загрязнений. Обычно доказательством существования полиядерных частиц считают изменение оптических свойств системы с увеличением концентрации металла. Можно записать выражение для реакции полимеризации, основанной на взаимодействии друг с другом гидратированных ионов.



$$b_{ji} = \frac{[M_j(OH)_i]^{jz-i} \cdot h^i}{[M^{z+}]^j} \quad [H_3O^+]$$

В отличие от мооядерного гидролиза могут образовываться частицы с любым числом ядер, и, если для констант мооядерного гидролиза различие в их численных значениях достигает несколько порядков, то константы полиядерного гидролиза часто вообще не определены.

Для процессов образования мооядерных комплексов (в том числе и гидроксокомплексов) было показано, что среднее лигандное число и доли различных форм не зависят от концентрации металла в растворе. При образовании полиядерных комплексов эти характеристики начинают зависеть от концентрации металла в растворе. Это следует из выражений общих концентраций металла и лиганда в растворе.

$$C_M = [M] + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n j[M_j(OH)_i]$$

$$C_L = [L] + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n i[M_j(OH)_i]$$

На рис. 1.8 приведена зависимость среднего лигандного числа от концентрации OH^- для различных общих концентраций тория в растворе.

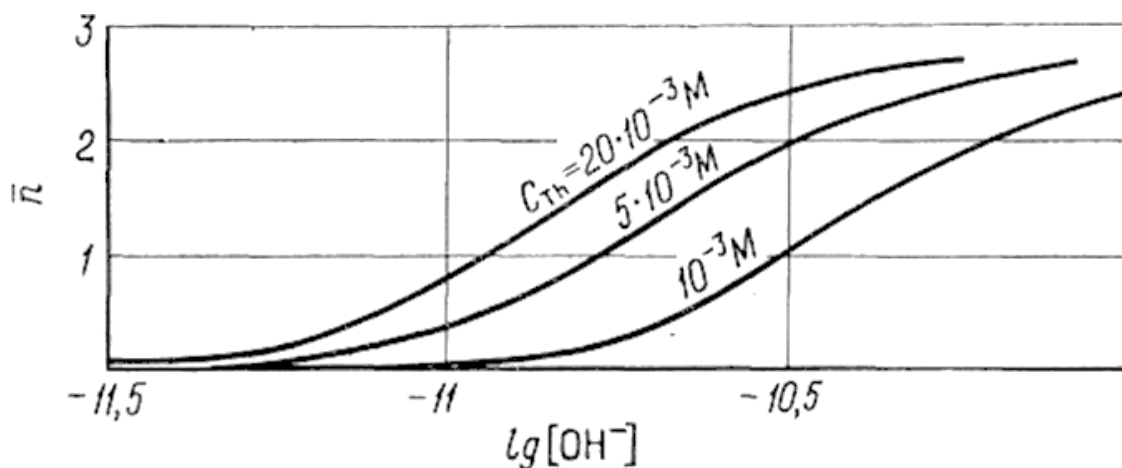


Рис. 1.8. Кривые образования гидроксокомплексов тория (IV) для растворов с различной общей концентрацией иона металла [1].

Как видно из графика, чем больше концентрация ионов металла, тем больше ядер будет в полиядерном комплексе при одной и той же концентрации ионов OH^- .

Нижний концентрационный предел, после достижения которого должны образовываться только мооядерные комплексы, зависит от общей константы устойчивости первого образующегося полиядерного комплекса (т.е. биядерного) и от общей константы устойчивости комплекса, последнего в ряду мооядерных, который имеет одинаковое с биядерным число лигандов. Чтобы концентрация мооядерного комплекса $M(\text{OH})_n$ была выше концентрации биядерного должно выполняться следующее неравенство:

$$2[M_2(\text{OH})_n] < [M(\text{OH})_n] \quad \text{или}$$

$$2[M]^2 \cdot [\text{OH}]^n \cdot \beta_{2n} < [M] \cdot [\text{OH}]^n \cdot \beta_n, \quad \text{тогда}$$

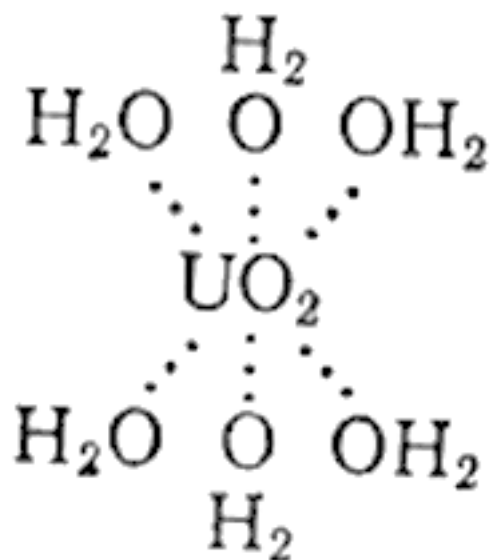
$$[M] < \frac{\beta_n}{2\beta_{2n}} \quad \text{или} \quad \lg[M] < \lg \beta_n - \lg \beta_{2n} - \lg 2.$$

Если $\lg \beta_n - \lg \beta_{2n} = -5$, то чтобы мооядерная форма преобладала, надо, чтобы $[M] < 10^{-5,3}$.

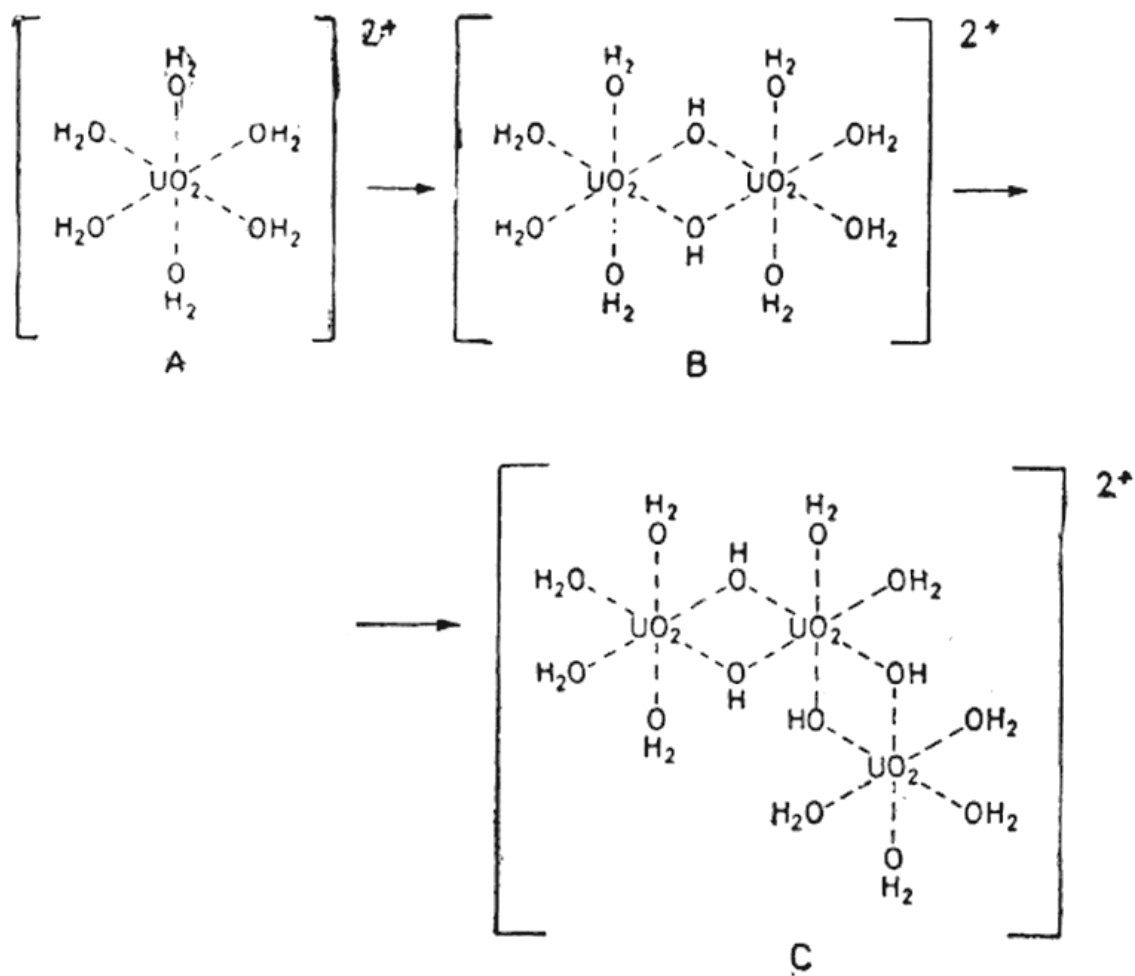
Рассмотрим процесс образования полиядерных гидроксокомплексов на примере урана [7].

В водном растворе уран может находиться в виде катионов различного строения и заряда. Показано, что катион UO_2^{2+} устойчив и характеризуется прочной связью $\text{U}-\text{O}$. Кроме того, такие катионы найдены в составе твердой фазы и при различных химических реакциях в растворах остаются неизменными. Данные изотопного обмена с использованием ^{18}O подтвердили существование в растворах катионов UO_2^{2+} . В растворах, подкисленных, например, азотной или хлорной кислотой, лигандами у мономерного UO_2^{2+} служат молекулы H_2O , которые при повышении pH проявляют тенденцию к диссоциации. В некоторых системах дальнейший рост pH приводит к более глубокой диссоциации, в результате которой гидроксильный лиганд трансформируется в окисный. Мостиковые группы в полиядерных ионах ведут себя в принципе также. В ходе этого процесса соответствующим образом изменяется и заряд иона.

Ион UO_2^{2+} имеет координационное число 6. Атомы кислорода образуют линейную конфигурацию $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ и расположены на коротких расстояниях от атома урана, а шесть лигандов H_2O находятся вокруг атома урана в положениях, отвечающих конфигурации гексагональной бипирамиды:



Схематически процесс перехода от мономерного иона к полимерному можно представить следующим образом:

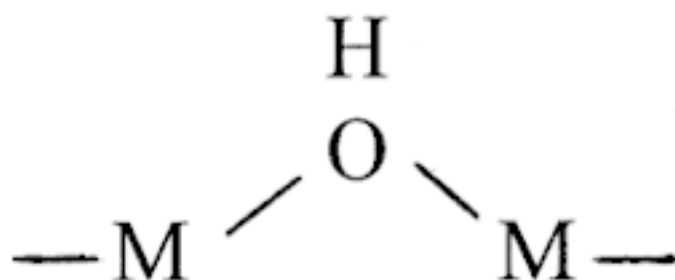


В результате происходит последовательное образование димера (В) и тримера (С). В общем виде эту последовательность можно изобразить следующим образом:

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	→	$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	→	$[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$
мономер		димер		тример
UO_2^{2+}	→	$\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$	→	$\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$

В осуществлении последовательного перехода от мономерного иона к полимерному по крайней мере два явления играют роль: протолиз и полимеризация. Считают, что реакция протолиза быстрая, т.к. эта реакция определяет взаимодействие простого иона с окружающей жидкостью, в которой состояние равновесия определяется pH (соотношением $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$). Скорость протекания протолиза обусловлена значением pH системы. В результате происходит уменьшение положительного заряда иона, взаимное отталкивание между катионами в растворе ослабляется, благодаря чему увеличивается скорость ориентированной агломерации – полимеризации. Полимеризация, как правило, протекает медленно и является скоростью определяющей стадией. Процесс полимеризации осуществляется путем образования ол-связи, в результате чего образуются оловые соединения.

Оловые соединения – это комплексные соединения, в которых атомы металла связаны между собой посредством мостиковых ОН-групп

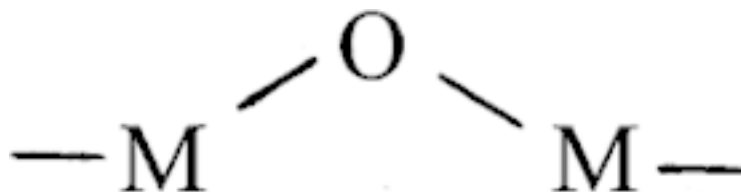


Чтобы их можно было отличить от гидроксогрупп, их называют «ол-группы». Координированная ОН-группа связана только с одним атомом металла

($-\text{M}-\text{OH}$). Процесс образования оловых соединений из гидроксосоединений называется оляцией.

Оляция часто сопровождается оксоляцией и/или замещением анионами.

Оксоляция – это превращение оловых групп в мостиковые оксогруппы



причем каждая оловая группа при этом отщепляет протон.

Замещение анионами состоит в замещении координированной группы, такой, как анион, гидроксогруппа, аква- или ол-группа, другим анионом.

Оляция

Процесс оляции в принципе не ограничен и может продолжаться с образованием полимеров до тех пор, пока продукт каждой последующей стадии содержит аква- или гидроксо-группы.

Первой стадией непрерывного процесса оляции является гидролиз. Степень гидролиза возрастает по мере повышения температуры, она зависит от природы аниона и особенно от pH раствора. Если к нагретому раствору соли добавлять щелочь в количестве не достаточном для полной нейтрализации, то вместо осаждения гидроксида или основной соли протекает процесс полимеризации. Начальные стадии этого процесса показаны на примере урана. При углублении этого процесса могут образовываться частицы коллоидных размеров с молекулярной массой 400 – 1000. Получаемые макромолекулы могут иметь различную структуру и кольцевую, и зигзагообразную и др. Если в эти процессы вступают аквагруппы, присоединенные к атомам металла, находящимся внутри цепи или на ее конце, то могут образовываться полимеры с поперечными связями, образуя трехмерные структуры. Как сказано ранее, координированные молекулы воды в гидратированном ионе уранила отвечают конфигурации гексагональной бипирамиды. Если считать, что образующиеся в результате протолиза ионы гидроксила, которые могут играть роль ол-мостиков, сохраняют ту же конфигурацию, то мы получаем трехмерную структуру, в которой OH-группы располагаются в вершинах деформированного гексагонального цикла (рис. 1.9). Образующиеся объемные структуры имеют не только химический состав, но и элементы строения, присущие выпадающим осадкам.

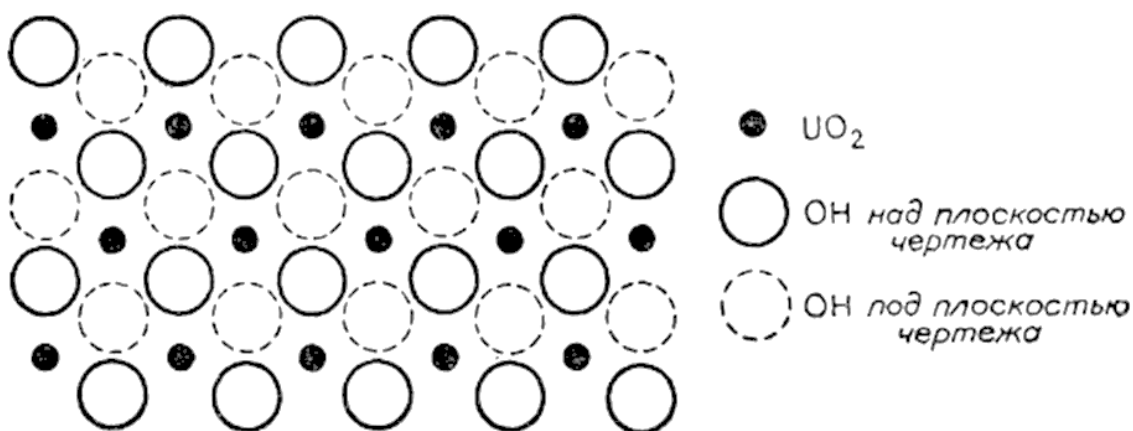


Рис. 1.9. Конфигурация слоя $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ в кристалле $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7].

Проявление процесса оляции будет заключаться в уменьшении pH раствора в процессе выдержки. При титровании раствора соли щелочью pH немедленно повышается, но если оставить раствор стоять на некоторое время, то pH будет медленно понижаться. Это будет продолжаться до тех пор, пока добавленное количество щелочи не будет достаточно для осаждения гидроксида. Это явление связано с процессами гидролиза и оляции, в результате которых происходит выделение ионов H^+ , приводящее к снижению pH. Таким образом можно добавить, не вызывая осаждения такое количество щелочи, которое, будучи прибавлено сразу, привело бы к образованию осадка.

Например, на кривой титрования 0,05 моль/л раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 моль/л раствором аммиака прерывание титрования на 15 часов при соотношении $\text{NH}_3/\text{U} = 1,67$ привело к изменению значения pH от 4,88 до 3,70 (рис. 1.10).

Процессу оляции благоприятствует повышение концентрации и температуры, особенно повышение концентрации щелочи. Разбавление или охлаждение растворов оловых соединений очень медленно обращает процесс, т.е. уменьшается реакционная способность координированных OH^- групп.

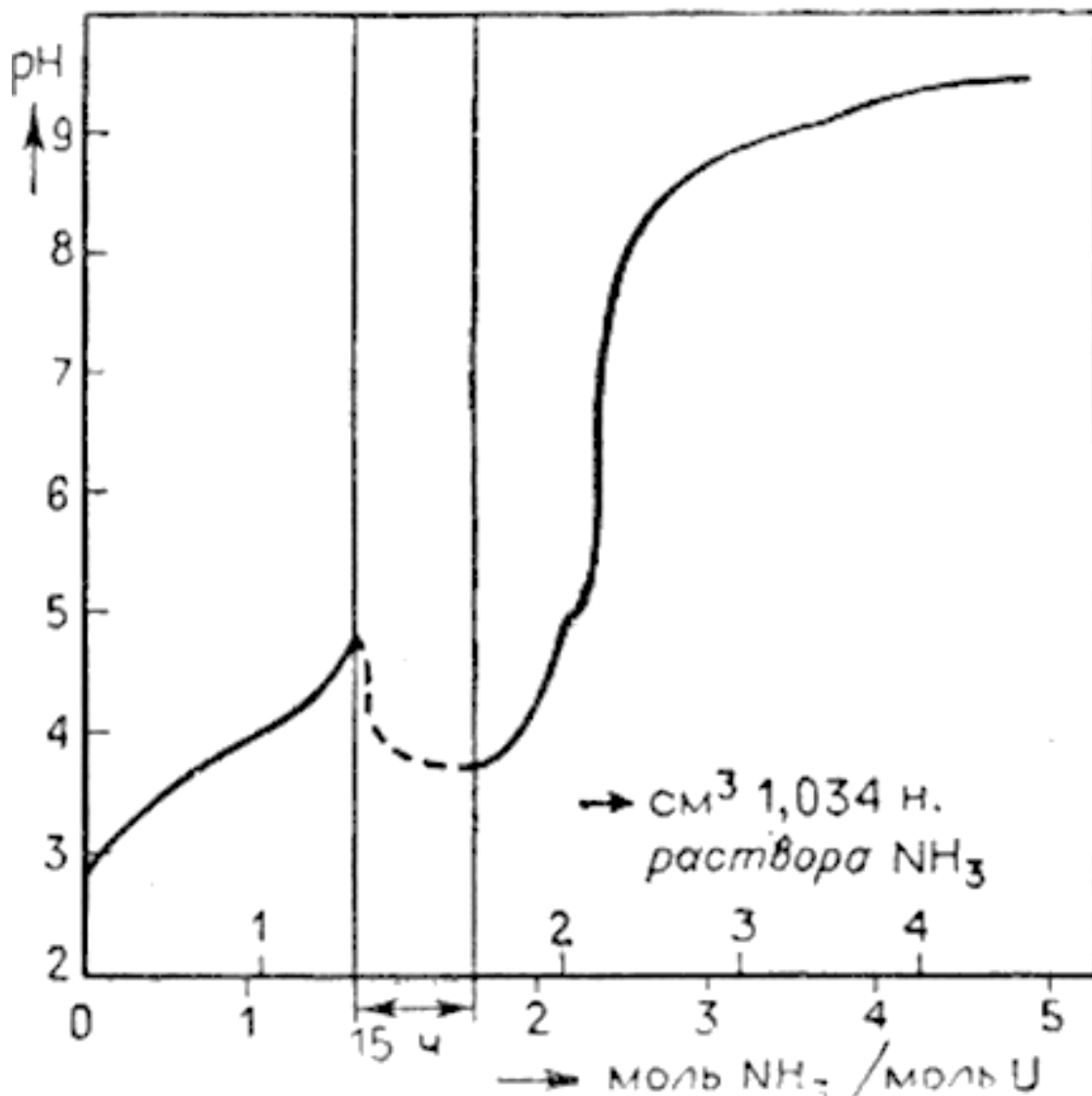
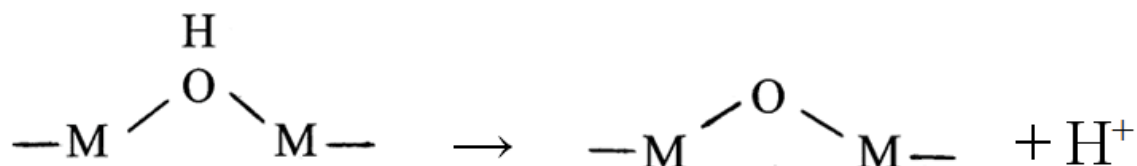


Рис. 1.10. Влияние прерывания на кривую титрования 0,05 моль/л раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 моль/л раствором аммиака [7].

Оксоляция

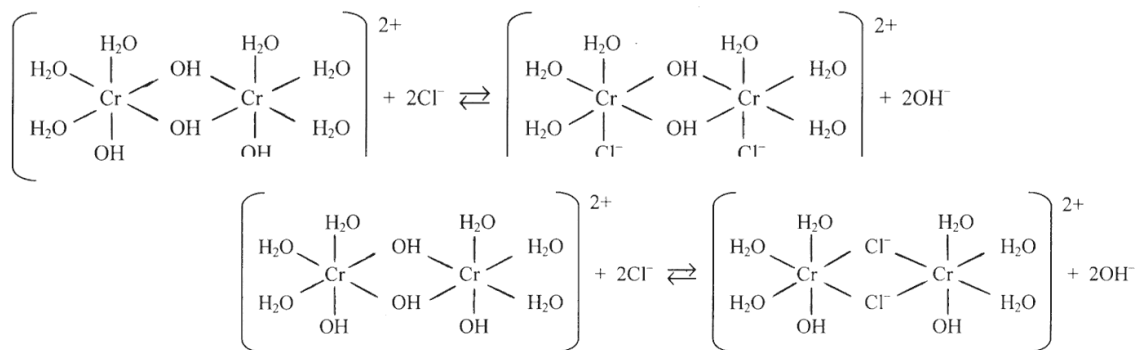
Было показано, что растворы основных солей хрома при нагревании становятся более кислыми, причем растворимость солей уменьшается. Если растворы охладить, то спустя длительное время pH раствора принимает прежнее значение. (Эффект тот же, что и прибавлении щелочи.) При этом протекает процесс оксоляции, т.е. превращение оловых групп в оксогруппы путем отщепления ионов водорода.



Несмотря на то, что процессы оляции и оксоляции обратимы, требуется достаточно длительное время, чтобы кислотность нагретого, а затем охлажденного раствора приняла прежнее значение. Деоксоляция необычайно медленный процесс. В общем, оловые соединения деполимеризуются с большей легкостью, чем оксосоединения, т.к. протоны легче взаимодействуют с оловыми группами, чем с оксогруппами.

Замещение анионами

В растворе присутствуют и различные анионы. Если комплексный катион находится в равновесии с анионами, то возможно осуществление следующих реакций с изменением pH среды:



Степень замещения анионами ол-мостиков определяется относительными концентрациями реагентов, относительной способностью к координации внедряющегося аниона и замещаемой группы и длительностью промежутка времени старения растворов. Анионы, которые могут легко войти в координационную сферу и заместить концевые гидроксогруппы, предотвращают образование оловых связей. Если же они замещают OH-группы, находящиеся в мостиковом положении, то это приводит к загрязнению образующейся полимерной частицы и, в пределе, к загрязнению осадка. Замещение анионами уменьшается в следующем порядке:

оксалат > цитрат > тартрат > гликолят > ацетат > формиат > сульфат.

Замещение анионами позволяет предотвратить углубление процесса гидролиза, рост агрегатов и коллоидных частиц.

В общем случае через процессы моноядерного и полиядерного гидролиза происходит укрупнение частиц с образованием коллоидов.

1.4. Дисперсные системы. Коллоиды

Дисперсные системы. Гетерогенность и дисперсность. Геометрические параметры дисперсности. Формирование поверхностного слоя. Образование и строение двойного электрического слоя. Строение мицеллы. Понятие об изоэлектрической точке для системы гидроксокомплексов, для системы комплексных ионов и для поверхности коллоидных частиц. Устойчивость коллоидов. Коагуляция и пептизация. Факторы устойчивости коллоидных систем. Особенности коагуляции суспензий и лиозолей. Получение дисперсных систем.

Обычно коллоидными системами считают такие, которые содержат частицы диаметром $10^{-7} - 10^{-4}$ см ($10^{-9} - 10^{-6}$ м) или такие, в которых на частицу приходится $10^3 - 10^9$ атомов. Некоторые коллоидные частицы являются отдельными макромолекулами, а другие – представляют собой агрегаты, имеющие объемную форму, например, игл, дисков, шаров, и уже один линейный размер не характеризует их величину. Основной коллоидно-химической характеристикой является дисперсность, т.е. рассеянность (раздробленность). Однако дисперсность или размер частиц еще не обуславливает коллоидное состояние системы. Неограниченное диспергирование гетерогенной дисперсной системы переводит ее в гомогенный молекулярный раствор. Этот переход сочетает единство непрерывности и скачка, как и обратный процесс – возникновение новой фазы в гомогенной среде, т.е. характеризуется переходом количественных изменений в качественные. В качестве нижней границы области принято гармоничное соотношение между поверхностью и объемом, отвечающее значительной доле особенных молекул (находящихся на поверхности, обладающих особыми, от объема, свойствами). Обычно, эта граница приходится на размер частицы 1 нм. Верхней границей можно считать ту, где доля особенных молекул еще отлична от нуля и может быть экспериментально обнаружена по изменениям свойств системы, связанных с особыми молекулами.

Таким образом, неодинаковость, неоднозначность молекул одного химического состава, связанная с существованием поверхностей раздела, предопределяет своеобразие свойств дисперсных систем, отличающихся как от молекулярных растворов, так и от крупных тел, где этой неоднородности не обнаруживается. Увеличение удельной поверхности с ростом дисперсности и, следовательно, возрастание роли поверхностных явлений – основа единства рассмотрения дисперсных систем и поверхностных явлений.

Под коллоидной химией понимают науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазных границах вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и различия в связях поверхностных атомов и молекул со стороны каждой из фаз существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. По этой причине атомы и молекулы в поверхностных слоях образуют особую структуру, а вещество принимает особое состояние, отличающееся по свойствам от его состояния в объеме ($t_{пл.}$, $t_{кип.}$, реакционная способность и др.). Состояние вещества в поверхностных слоях, характеризующееся особыми свойствами, – наиболее общее определение коллоидного состояния.

Каждое тело ограничено поверхностью, на которой могут развиваться поверхностные явления, которые сильнее всего проявляются в телах с высокоразвитой поверхностью (раздробленные тела, т.к. при дроблении объем V уменьшается пропорционально l^3 , а площадь поверхности S уменьшается пропорционально l^2), которая придает им новые свойства. К телам с высокоразвитой поверхностью относятся пленки, нити, капилляры, мелкие частицы. Совокупность этих дисперсий вместе со средой, в которой они распределены, представляет собой дис-

персную систему. Дисперсными системами являются большинство окружающих нас реальных тел. Все тела, как правило, – поликристаллические, волокнистые, сложные, пористые, сыпучие вещества, состоящие из наполнителя и связующего и находящиеся в состоянии суспензий, паст, эмульсий, пен, пыли и т.д.

Признаки объектов коллоидной химии

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность.

Гетерогенность или многофазность, выступает в коллоидной химии как признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, т.е. поверхностного слоя, который не просто определяет граничную область между фазами, но и представляет коллоидное состояние вещества и обуславливает характерные свойства этих объектов.

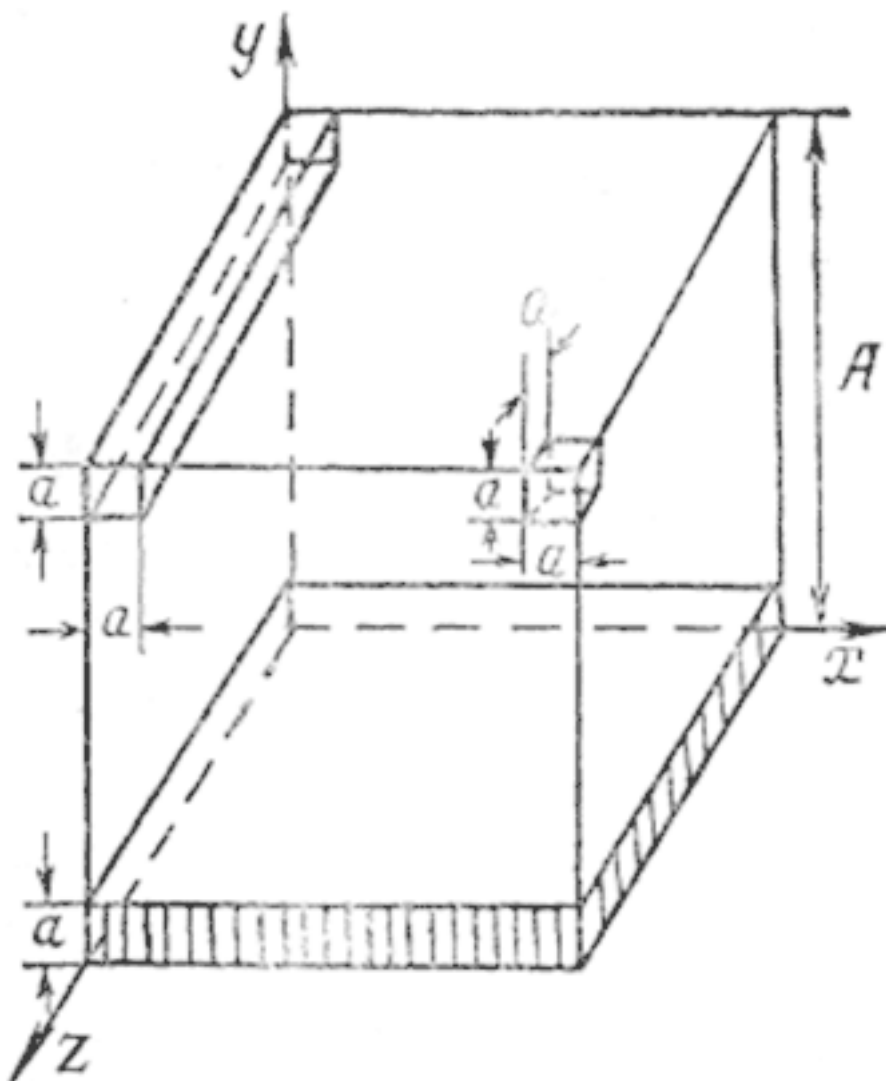


Рис. 1.11. Форма дисперсий в зависимости от размеров тела по трем координатным осям [8].

Дисперсность (раздробленность) определяется размерами и геометрией тела. Частицы вещества могут иметь самую различную форму: сферическую, цилиндрическую, прямоуголь-

ную, а чаще – неправильную. Возможно образование различных дисперсий при уменьшении куба по трем его осям (рис. 1.11): по y – пленка или поверхностный слой; по $xу$ – нить или капилляр, по $xуz$ – образование мелких частиц. При этом раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением которого она достигнута, т.е. наименьшим размером a . Раздробленность часто характеризуют величиной дисперсности $D = 1/a$. Широко применяется еще одна характеристика – удельная поверхность $S_{уд} = S/V$, определяемая отношением площади межфазной поверхности к объему тела. Все эти три характеристики связаны между собой: с уменьшением размера a увеличиваются дисперсность D и удельная поверхность $S_{уд}$.

Дисперсность – важнейший признак объектов коллоидной химии. Она придает новые свойства не только отдельным элементам дисперсной системы, но и дисперсной системе в целом. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, т.к. увеличивается доля поверхностных молекул и, соответственно, доля вещества в коллоидном состоянии.

Однако, если гетерогенность является универсальным признаком, т.к. объектом коллоидной химии в принципе может быть любая многофазная система (например, ее межфазная поверхность), то одна только дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность конкретного объекта к объектам коллоидной химии. Например, истинные растворы представляют дисперсию молекулярно растворенного вещества в растворителе, но они не обладают свойствами многофазности, внутренней гетерогенности. Поверхность является макроскопическим свойством, поэтому ею не могут обладать отдельные молекулы или ионы небольшой молекулярной массы. Соответственно, они не имеют агрегатного состояния в отличие от частиц коллоидной (дисперсной) системы. Если рассматривать свойства межфазного поверхностного слоя системы – истинный раствор-воздух, то она (система) в совокупности представляет объект коллоидной химии.

Сопоставляя эти два основных признака можно сказать, что дисперсность – количественный параметр, характеризующий степень раздробленности, размер межфазной поверхности, гетерогенность – в первую очередь указывает на качественную характеристику объектов. Если существует гетерогенность, то существует и дисперсность.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы, рассматриваемые в коллоидной химии, гетерогенны, поэтому состоят как минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой, другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют дисперсной фазой.

Единого взгляда на классификацию не существует, можно привести классификации по разным основаниям, которые приведены далее.

1. Классификация по структуре.

Все дисперсные системы можно разделить на два класса: свободно дисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи) и связно дисперсные, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела, называемые диафрагмами; мембраны: тонкие пленки, обычно полимерные, проницаемые для жидкостей и газов; гели и студни; пены – жидкие сетки с воздушными ячейками, твердые растворы.

2. Классификация по межфазному взаимодействию.

Взаимодействие между веществом дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз протекает всегда. Но степень его проявления может быть различной. В зависимости от этого дисперсные системы могут быть лиофильными или

лиофобными. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, а для вторых – слабое. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (гидратных, в случае воды) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы, и как в обычных растворах, называется сольватацией (гидратацией).

Еще две, наиболее важные классификации.

3. Классификация по дисперсности.

В основу классификации по дисперсности положен размер частиц или пор.

Частицы с размерами $< 10^{-7}$ см (1 нм, 10 Å) не относятся к коллоидным системам и образуют молекулярные или ионные истинные растворы.

Свободно дисперсные системы подразделяются на:

- | | | |
|----|-------------------------|--|
| 1. | ультрамикрогетерогенные | $10^{-7} - 10^{-5}$ см
(1 – 100 нм) |
| 2. | микрогетерогенные | $10^{-5} - 10^{-3}$ см
(0,1 – 10 мкм) |
| 3. | грубодисперсные | $> 10^{-3}$ см. |

Ультрамикрогетерогенные системы часто называют коллоидными – традиционный объект изучения коллоидной химии. Частицы в них настолько малы, что вещество, из которого они состоят, практически все находится в коллоидном состоянии, т.е. практически содержит только поверхностные атомы и молекулы. Такие частицы обладают агрегатным состоянием, которого не имеет молекула. С ростом числа молекул в частице она постепенно приобретает все свойства фазы. В литературе ультрамикрогетерогенные системы чаще называют золями. Среди них различают твердые золи, аэрозоли – золи с газообразной дисперсионной средой и лиозоли – золи с жидкой дисперсионной средой. В зависимости от среды говорят о гидрозолях (дисперсионная среда – вода), органозолях (органическая среда). К микрогетерогенным системам относят суспензии, эмульсии, пены, порошки. К грубодисперсным системам относятся, например, песок, щебень и др.

Связно дисперсные системы, точнее пористые тела, классифицируются в зависимости от размера пор:

1. микропористые – с размером пор до 2 нм;
2. переходнопористые – с размером пор 2 – 200 нм;
3. макропористые – с размером пор > 200 нм.

Указанные пределы являются приближенными и зависят от методов определения и природы объектов исследования. Как правило, все твердые частицы, какие бы размеры они не имели, состоят из частиц коллоидных размеров, образуя сложную иерархическую структуру.

4. Классификация по агрегатному состоянию.

Сочетание трех агрегатных состояний вещества позволяет выделить следующие типы дисперсных систем.

Таблица 1.3.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз [8].

	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Название системы и примеры
1	Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, бетон, композиционные материалы.
2	Твердая	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбентах, почвы, грунты.
3	Твердая	газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах.
4	Жидкая	Твердая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, взвеси, пасты, илы.
5	Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко.
6	Жидкая	газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены.
7	Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли: пыли, дымы, порошки.
8	Газообразная	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, в т. ч. промышленные облака.
9	Газообразная	газообразная	Г/Г	Коллоидная система не образуется

Рассматривая жидкие растворы с молекулярной степенью дисперсности, к гетерогенно-дисперсным системам можно отнести растворы сильно ассоциированных веществ и полимеров, которые при определенных условиях могут образовывать ассоциативные и макромолекулярные гетерогенные дисперсные системы. Размеры макромолекул или ассоциатов могут превышать размеры обычных коллоидных частиц. Они как бы связывают в единое целое все дисперсные системы и указывают на непрерывность перехода от истинных молекулярных растворов к гетерогенным дисперсным системам.

Геометрические параметры поверхности

Межфазные поверхности могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Именно эти фазы определяют форму и строение поверхностного слоя. Свойства поверхностного слоя связаны с объемной структурой жидких и твердых фаз: существенно влияние на свойства поверхности большей подвижности молекул жидкости и практической неподвижности молекул и атомов твердого тела. Среднее время жизни молекул воды на поверхности составляет около 10^{-7} с, т.е. поверхность жидкости постоянно обновляется. В то же время межмолекулярные силы обеспечивают наличие поверхностного слоя жидкости определенной толщины. Чем больше межмолекулярные силы, тем на меньшее расстояние молекулы могут диффундировать с поверхности, т.е. тем меньшая толщина поверхностного слоя. Внутренняя граница слоя соответствует началу изменения структуры жидкости в объеме.

Поверхность твердого тела в отличие от поверхности жидкости в течение долгого времени может оставаться такой же, какой она была в момент образования. Время жизни молекул и атомов на поверхности твердых тел сильно различаются. Для $W_{\text{мет}}$ оно составляет около 10^{32} с.

Поверхностная энергия G^S может быть представлена как произведение поверхностного натяжения σ на площадь межфазной поверхности S :

$$G^S = \sigma \cdot S. (1.27)$$

Поверхностное натяжение определяет резкость перехода от одной фазы к другой, различие между соприкасающимися фазами. Чем более резко различаются по природе сопряженные фазы, тем больше поверхностное натяжение.

Удельная поверхность тела определяется отношением площади его поверхности $S_{1,2}$ между фазами 1 и 2 к объему тела V :

$$S_{уд.} = S_{1,2} / V. \quad (1.28)$$

Это соотношение будет определять и удельную поверхность дисперсной системы. Выражение справедливо для систем с частицами разных и одинаковых размеров. Дисперсные системы с одинаковыми по размеру частицами дисперсной фазы называются монодисперсными, а с разными по размеру частицами – полидисперсными. Реальные системы, как правило, полидисперсны.

Если общие поверхность и объем дисперсной фазы монодисперсной системы выразить через поверхность и объем отдельной частицы, то число частиц будет входить и в числитель, и в знаменатель. Поэтому удельную поверхность монодисперсной системы можно определить, зная только размер отдельной частицы. Для куба с ребром l

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.