

# Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии

## Лекция 2

### ИОНО-ДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ

НЕДОБУХ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

Доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии ФТИ

# Содержание лекции

*Состояние микрокомпонентов в водных растворах. Ионно-дисперсные формы. Комплексные соединения. Устойчивость комплексных соединений.*

*Образование гидроксосоединений. Гидролиз, протолитиз. Моноядерный и полиядерный гидролиз. Образование полиядерных гидроксокомплексов. Оляция, оксоляция, замещение анионами.*

# Состояние микрокомпонентов в водных растворах

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

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

# Ионо-дисперсные формы

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

Описание ионо-дисперсных форм обычно осуществляют с позиций образования комплексных соединений.

**Комплексные или 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:  $ML_n$ ,

где  $n$  - число лигандов в комплексе, равное координационному числу, если лиганды образуют с центральным ионом только одну связь. Координационное число зависит от природы лиганда.

# Равновесие реакций комплексообразования

В общем случае образование комплексного соединения можно выразить следующим уравнением:



**Термодинамическая константа комплексообразования:**

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

$a_M = f[M]$  – активность,  $f$  – коэффициент активности,  $[\ ]$  – символ концентрации.

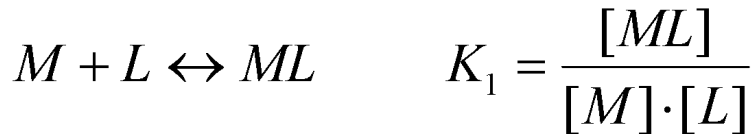
**Концентрационная константа комплексообразования:**

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

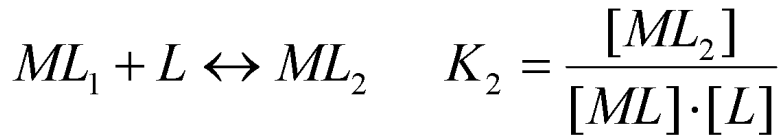
Если в структуре комплекса существует только один центральный атом, то он называется **моноядерным**, если  $m \neq 1$ , то **полиядерным**.

# Константы комплексообразования

**Константы образования:** ступенчатые  $K_i$ ; общие  $\beta_i$



$$\beta_1 = K_1$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

.....



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

**Константы нестойкости:** ступенчатые  $k$ ; общие  $K'_N$



$$K'_N = k_1 k_2 \cdots k_N = \frac{1}{\beta_N}$$

# Связь между константами и аналитически измеряемыми величинами

## Общая концентрация металла в растворе:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] = \sum_{i=0}^N [ML_i]$$

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

Введя  $\beta_0 = 1$ ,  $[M] = \frac{C_M}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}$ ,  
 $N$  — максимальное число лигандов в комплексе.

## Общая концентрация лиганда в растворе:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] = [L] + \sum_{i=1}^N i[ML_i]$$

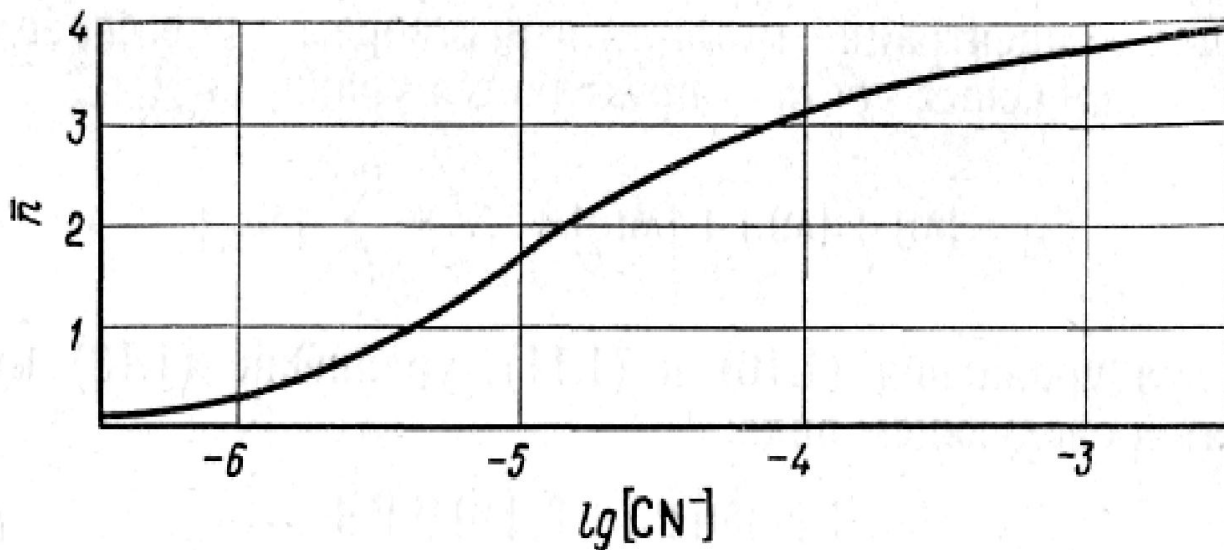
$$C_L = [L] + \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + N\beta_N[M][L]^N = [L] + \sum_{i=1}^N i\beta_i[M][L]^i.$$

# Среднее лигандное число

**Среднее лигандное число** - число лигандов, связанных с одним ионом металла – комплексообразователя во всех типах комплексов:

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

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



Изменение среднего лигандного числа в зависимости от концентрации лиганда для цианидных комплексов кадмия

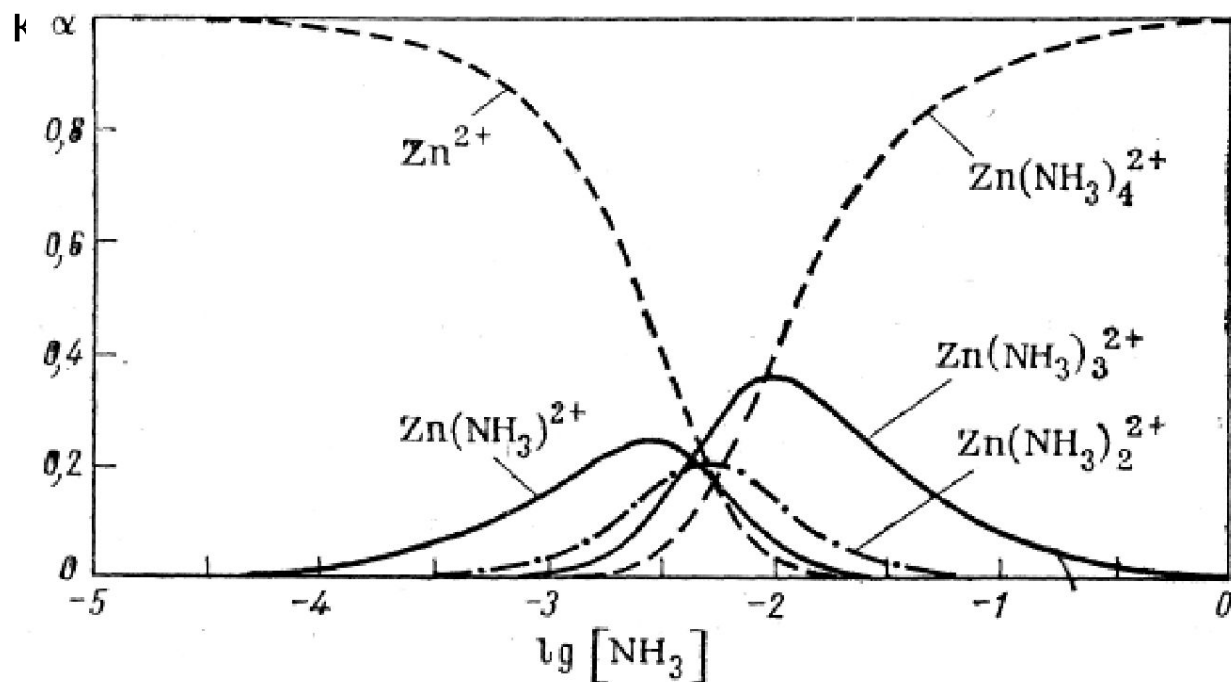


# Мольная доля $i$ - комплекса в растворе

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i [M][L]^i}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \dots + \beta_N [M][L]^N} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}, \quad \alpha_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}$$

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

$\alpha_i$  зависят только от концентрации лиганда и не зависят от концентрации металла в растворе для моноядерных



Доля аммиачных комплексов цинка, как функция концентрации свободного аммиака

# Комплексы с несколькими видами лигандов

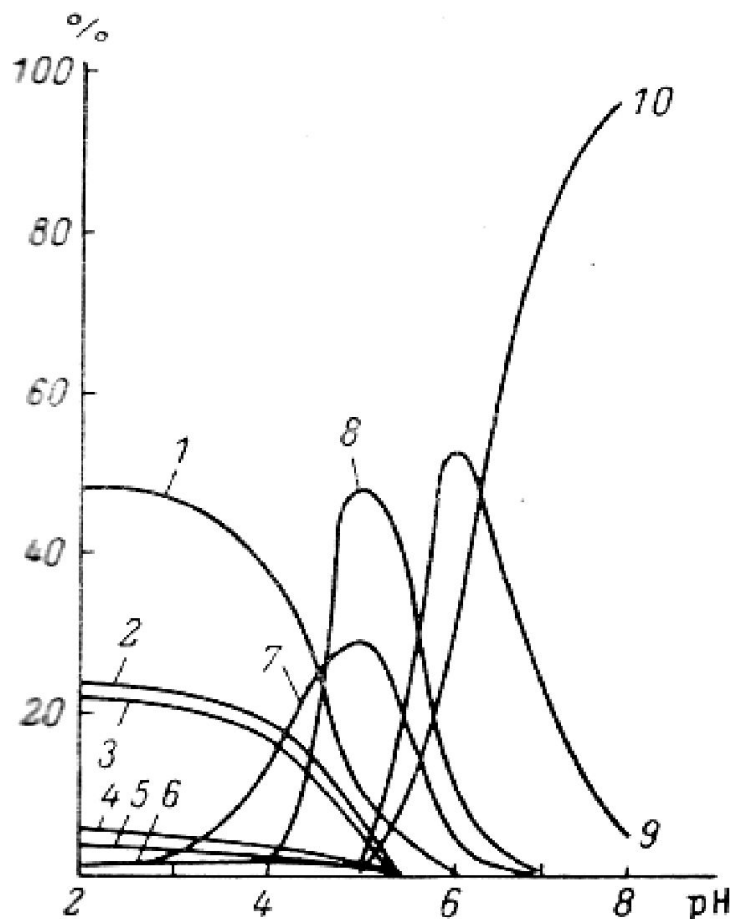
$$\alpha_{ji} = \frac{[ML_{ji}]}{C_M} = \frac{\beta_{ji}[L_j]^i}{1 + \beta_{11}[L_1] + \beta_{12}[L_1]^2 + \dots + \beta_{1N}[L_1]^N + \beta_{21}[L_2] + \beta_{22}[L_2]^2 + \dots + \beta_{2N}[L_2]^N},$$

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

$K$  – число различных видов лигандов,  
участвующих в комплексообразовании

Состояние урана (VI) в морской  
воде в зависимости от pH:

- 1 –  $\text{UO}_2\text{F}^+$ ; 2 –  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ; 3 –  $\text{UO}_2^{2+}$ ;  
4 –  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$ ; 5 –  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ; 6 –  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$ ;  
7 –  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ; 8 –  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ; 9 –  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ;  
10 –  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$



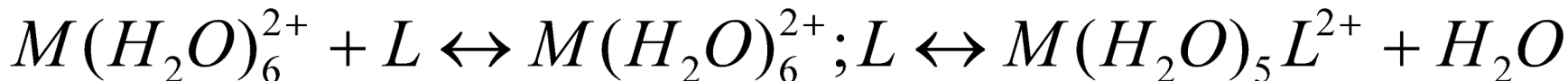
# Внешнесферные и внутрисферные комплексы

- **Внутрисферные комплексы** образуются в результате проявления сил ближкодействия, что приводит к молекулярному контакту между ионом-комплексобразователем и лигандами. Возможность образования внутрисферного комплекса определяется напряженностью поля и способностью к поляризации, т.е. ионным потенциалом,

$$\varphi = \frac{z}{r}$$

где  $z$  — заряд иона, а  $r$  — его радиус.

- **Внешнесферные комплексы** образуются, если лиганды способны образовывать вторую и более удаленные сферы. Превращение внешнесферного комплекса во внутрисферный возможно происходит в результате химической реакции:



# Концепция «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона

Кроме ковалентной связи при образовании комплекса рассматриваются другие типы взаимодействия, в том числе и те, которые приводят частично или полностью к электростатической (ионной) связи.

**Жесткие частицы** обладают прочной малодеформируемой электронной структурой. Это могут быть атомы элементов с высокой электроотрицательностью (F, O, N) или катионы с большим зарядом. Жесткие кислоты. Электронная оболочка жестких кислот характеризуется высокой стабильностью относительно внешних электрических полей. Жесткие основания вследствие прочной и устойчивой электронной оболочки, а также соответствующего строения электронных орбиталей не имеют склонности к образованию ковалентных связей с катионом.

**Мягкие частицы** имеют подвижную деформируемую электронную структуру и высокую поляризуемость.

Мягкие кислоты – большие катионы с деформируемой электронной оболочкой.

Мягкие основания характеризуются высокой способностью к поляризуемости.

## Образование комплексных соединений

Анализируя константы устойчивости комплексов, можно сделать вывод, что **жесткие кислоты образуют наиболее прочные соединения с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями.**

Большое значение имеет и то, каким образом формируется соответствующее соединение, что определяет молекулярный контакт при образовании этого соединения:

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

# Распределение кислот и оснований по Пирсону

<b>Комплексообразователи</b>		
Жесткие кислоты	Промежуточная группа	Мягкие кислоты
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $Ln^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Si^{4+}$ , $WO^{4+}$ , $VO^{2+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $Pu$ , $UO_2^{2+}$	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Ru^{2+}$ , $Rh^{3+}$	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Tl^+$ , $Tl^{3+}$ , $Hg^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Te^{4+}$
<b>Лиганды</b>		
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), $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $N_2$	$I^-$ , $S^{2-}$ , $R_2S$ , $RS$ , $SCN^-$ , $S_2O_8^-$ , $R_3P$ , $CN^-$

Ln – лантаноиды. R – органический радикал

# Внутрикомплексные соединения

Лиганды, которые могут предоставить две или более электронных пар центральному атому для образования комплекса называются **полидентатными**.

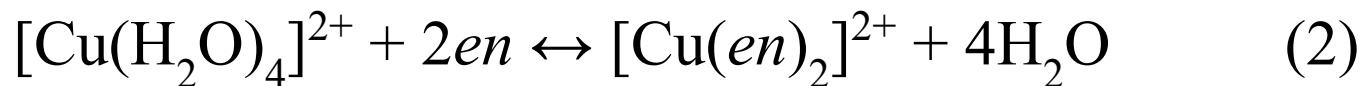
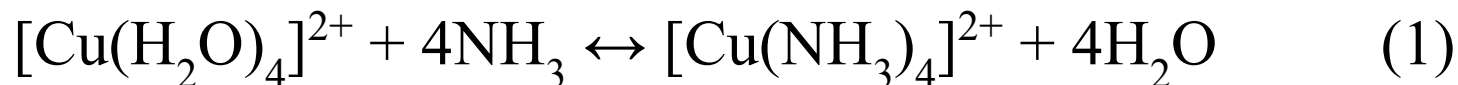
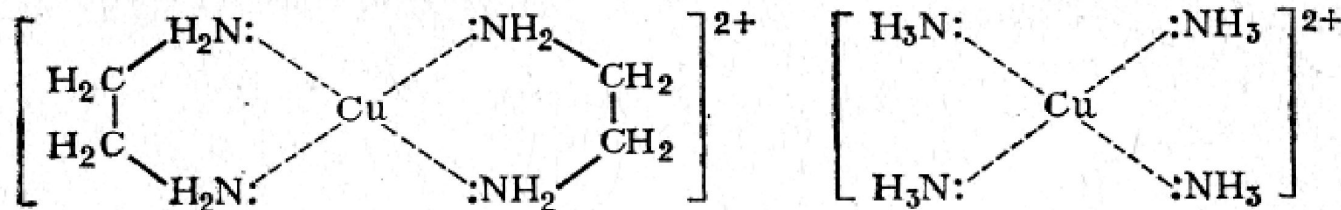
Комплекс, состоящий из центрального атома и одного или нескольких полидентатных лигандов, называется хелатным соединением или хелатом.

Примеры лигандов различной дентатности.

1. Монодентатные лиганды:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ...
2. Бидентатные лиганды:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_2\text{—C}_2\text{H}_4\text{—NH}_2$  (этилендиамин).
3. Тридентатные лиганды: диацетоамин и далее вплоть до октадентатных.

**Комплексы с полидентатными лигандами более устойчивы, чем с монодентатными.**

# Устойчивость комплексных соединений



Энергия Гиббса

$$\Delta G = -RT \ln K$$
$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S \quad .$$

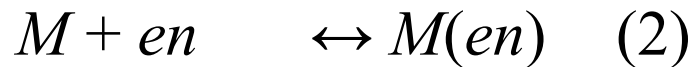
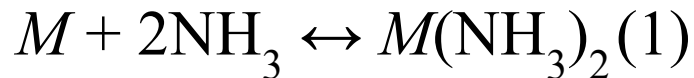
Изменение числа степеней свободы системы:

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



# Кинетика процесса

Рассмотрим две реакции с участием в качестве лигандов аммиака и этилендиамина:



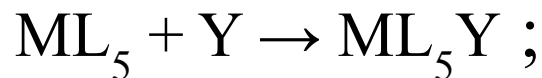
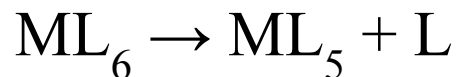
Образование соединений по обеим реакциям происходит в две стадии:

- |           |   |                                     |               |
|-----------|---|-------------------------------------|---------------|
| 1 реакция | Образование связи с 1 молекулой $\text{NH}_3$ | <i>Случайное событие</i>            |               |
|           | Образование связи с 2 молекулой $\text{NH}_3$ | <i>Случайное событие</i>            |               |
| 2 реакция | Образование связи с азотом<br>амино-группы    | <i>Случайное событие</i>            | одной         |
|           | Образование связи с азотом<br>группы          | <i>Предопределенное<br/>событие</i> | второй амино- |

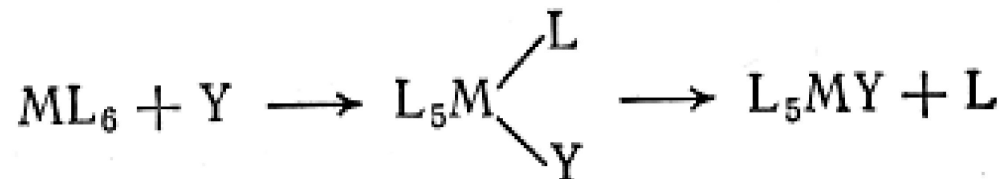
# Образование комплексов в присутствии различных лигандов

- Определяется соотношением констант устойчивости соответствующих комплексных соединений.
- В зависимости от скорости обмена лигандами, а иногда и центральными ионами, различают инертные и лабильные комплексы.
- Новый комплекс может образоваться в результате замены одного или нескольких лигандов:

в реакциях диссоциативного типа



по механизму замещения:



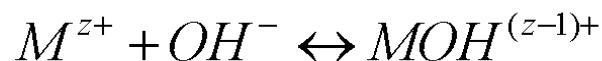
# *Процесс образования гидроксосоединений*

- Образование гидроксосоединений свойственно большинству элементов, которые традиционно представляют интерес для радиохимии, химии и технологии редких, рассеянных и радиоактивных веществ.
- Для элементов, которые находятся на микроконцентрационном уровне, невозможно не учитывать процессы гидролиза, как одну из причин изменения их состояния.
- Гидролиз следует рассматривать как начальную стадию образования гетерогенных систем.

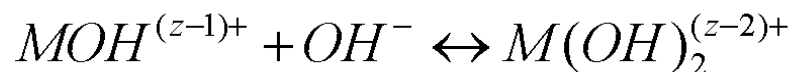
Процесс образования гидроксокомплексов можно описать с различных позиций:

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

# Образование гидроксокомплексов



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



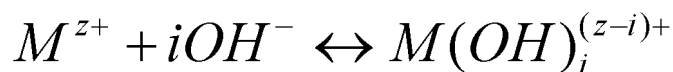
$$K_2 = \frac{[M(OH)_2^{(z-2)+}]}{[MOH^{(z-1)+}] \cdot [OH^-]}$$

.....



$$K_i = \frac{[M(OH)_i^{(z-i)+}]}{[M(OH)_{i-1}^{(z-i+1)+}] \cdot [OH^-]}$$

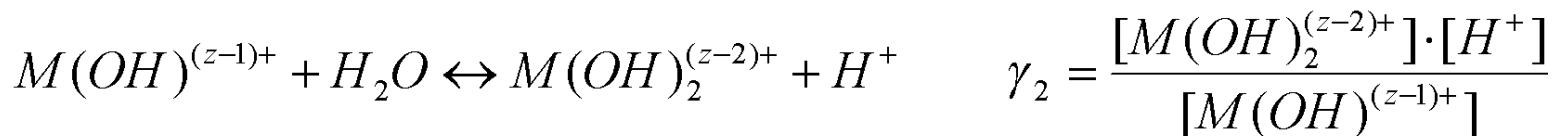
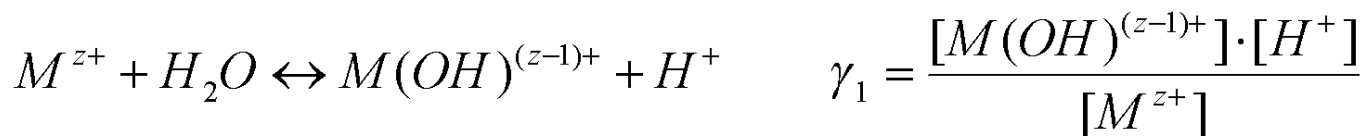
Каждую ступень можно охарактеризовать ступенчатой константой, а в общем виде – общей константой образования гидроксокомплексов.



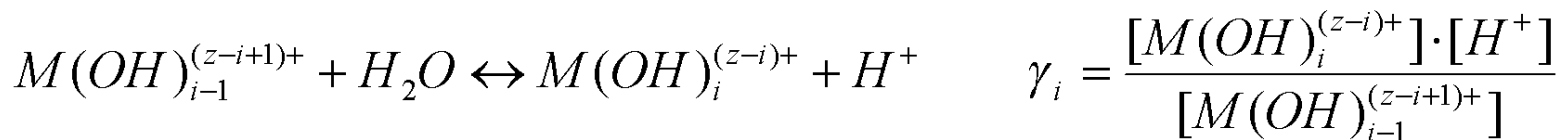
$$\beta_i = \frac{[M(OH)_i^{(z-i)+}]}{[M^{z+}] \cdot [OH^-]^i}$$

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

# Реакция гидролиза



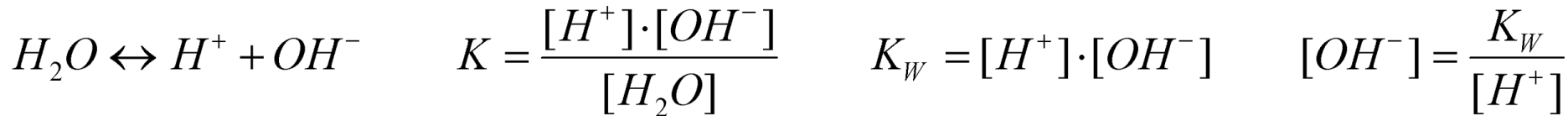
.....



$\gamma_i$  – ступенчатые константы гидролиза. Константа гидролиза общая:

$$b_i = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdots \gamma_i = \prod \gamma_i$$

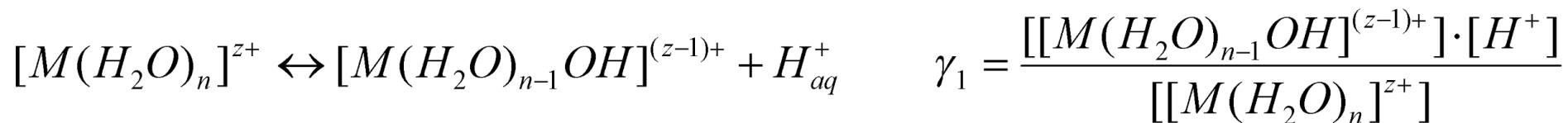
Связь между константами гидролиза и константами образования гидроксокомплексов осуществляется через ионное произведение воды:



$$K_1 = \frac{[MOH^{(z-1)+}]}{[M^{z+}] \cdot [OH^-]} = \frac{[MOH^{(z-1)+}] \cdot [H^+]}{[M^{z+}] \cdot K_W} = \frac{\gamma_1}{K_W} \quad \gamma_1 = K_1 \cdot K_W \quad b_i = \beta_i \cdot K_W^i$$

# Реакция протолиза

**Реакция протолиза** – это реакция отщепления протона от координированной молекулы воды:

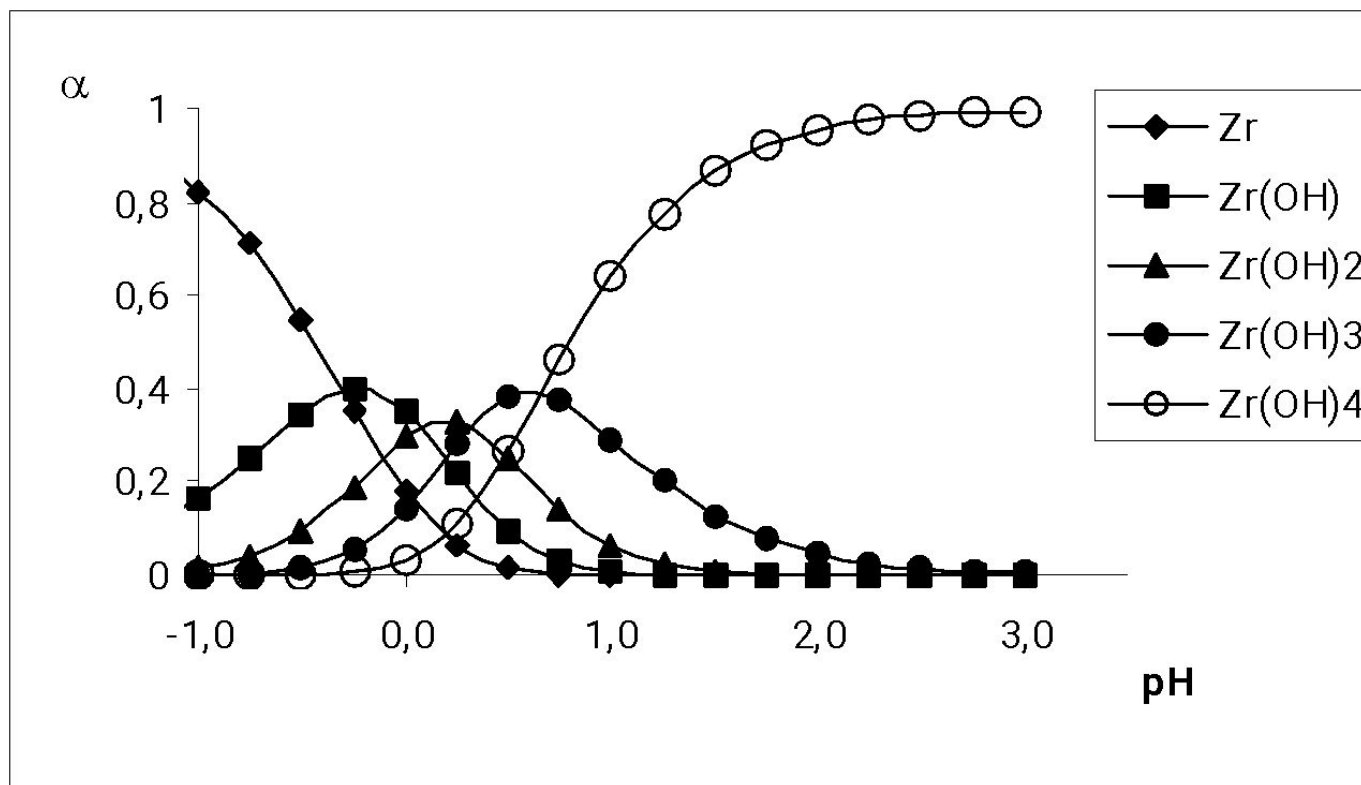


**Информация о механизме** физико-химического процесса должна касаться стадийности массопереноса, установления скоростей, выделения лимитирующих стадий.

Рассмотренные процессы, приводящих к образованию гидроксокомплексов в растворе, различаются по механизму.

Расчеты, относящиеся к равновесному состоянию, можно выполнять пользуясь любым из этих представлений и соответствующей системой констант.

Описание процесса гидролиза с точки зрения равновесного состояния возможно с использованием констант гидролиза или констант комплексообразования.



Зависимость гидроксоформ состояния Zr(IV) от pH раствора

# Полиядерный гидролиз



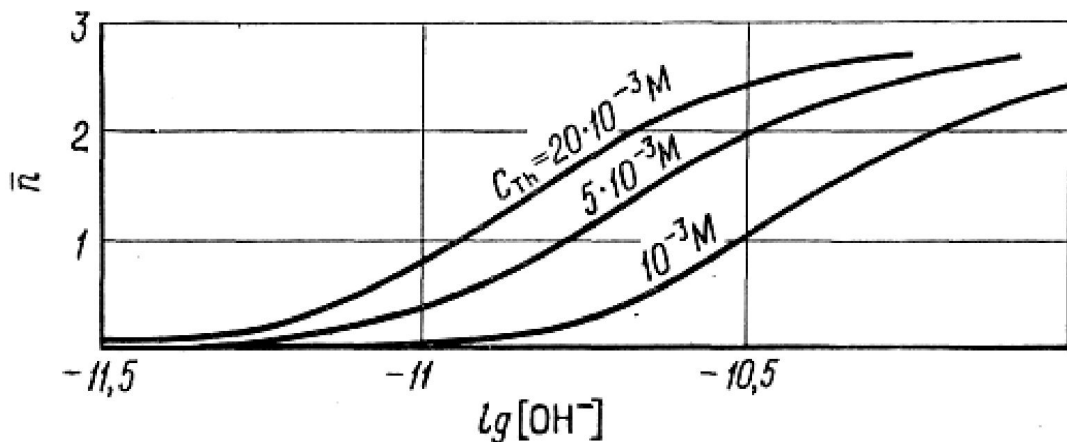
$$b_{ji} = \frac{[[M_j(OH)_i]^{jz-i}] \cdot h^i}{[M^{z+}]^j} \quad [H_3O^+] \equiv h$$

$$C_M = [M] + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n j[M_j(OH)_i] = [M] + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n j\beta_{ji}[M]^j[OH]^i \quad \beta_{ji} = \frac{[M_j(OH)_i]}{[M]^j \cdot [L]^i}$$

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

При образовании полиядерных комплексов среднее лигандное число и доля форм зависят от концентрации металла в растворе

Кривые образования гидроксокомплексов тория (IV) для растворов с различной общей концентрацией иона металла





# Условия образования полиядерных комплексов

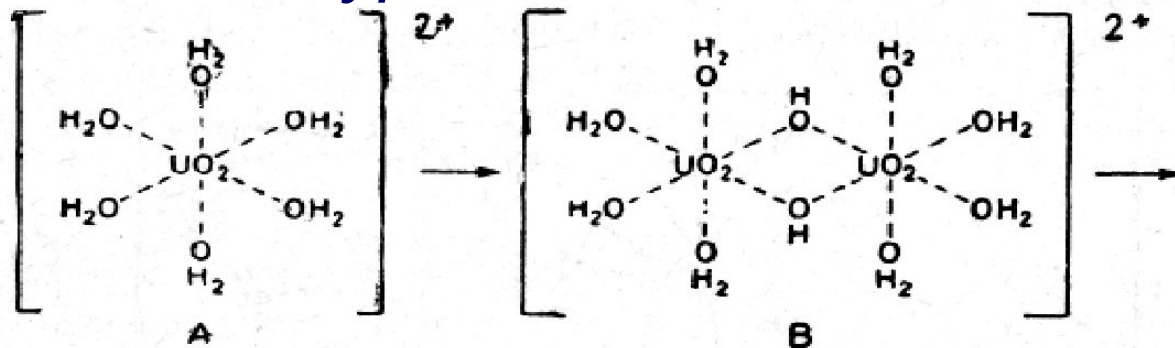
Нижний концентрационный предел, после достижения которого должны образовываться только моноядерные комплексы, зависит от общей константы устойчивости первого образующегося полиядерного комплекса (т.е. биядерного) и от общей константы устойчивости комплекса, последнего в ряду моноядерных, который имеет одинаковое с биядерным число лигандов.

Чтобы концентрация моноядерного комплекса  $M(OH)_n$  была выше концентрации биядерного должно выполняться следующее неравенство:

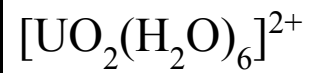
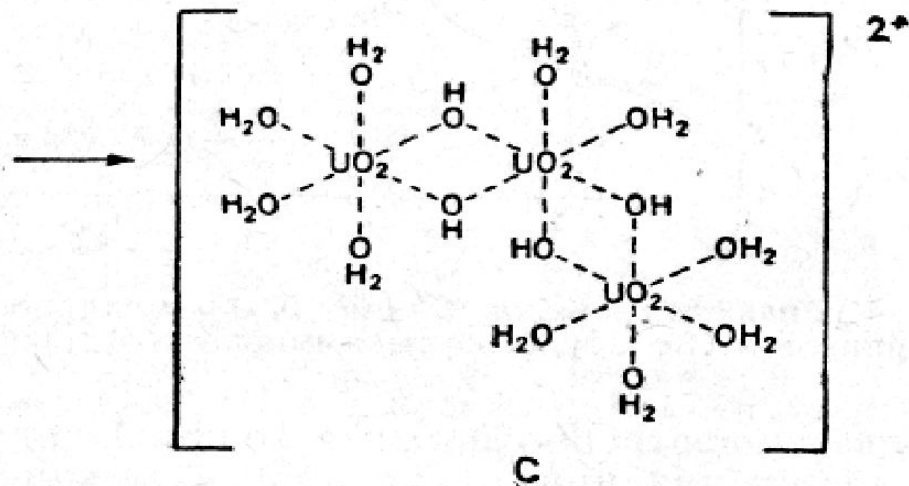
$$2[M_2(OH)_n] < [M(OH)_n] \quad \text{или}$$
$$2[M]^2 \cdot [OH]^n \cdot \beta_{2n} < [M] \cdot [OH]^n \cdot \beta_n \quad , \quad \text{тогда}$$
$$[M] < \frac{\beta_n}{2\beta_{2n}} \quad \text{или} \quad \lg[M] < \lg \beta_n - \lg \beta_{2n} - \lg 2 \quad .$$

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

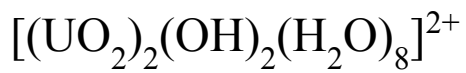
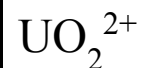
# Процесс образования полиядерных гидроксокомплексов уранил-иона



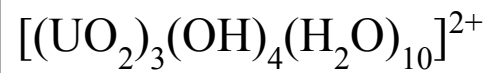
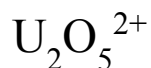
Схематически процесс перехода от мономерного иона к полимерному можно представить следующим образом:



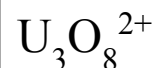
мономер



димер

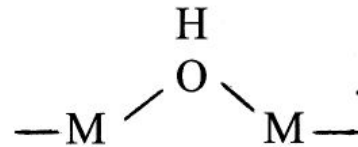


тример

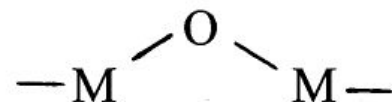


# Оляция, оксоляция, замещение анионами

- Последовательный переход от мономерного иона к полимерному происходит в результате протолиза и полимеризации.
- 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:



- Оляция часто сопровождается оксоляцией и/или замещением анионами.
- Оксоляция – это превращение оловых групп в мостиковые оксогруппы:

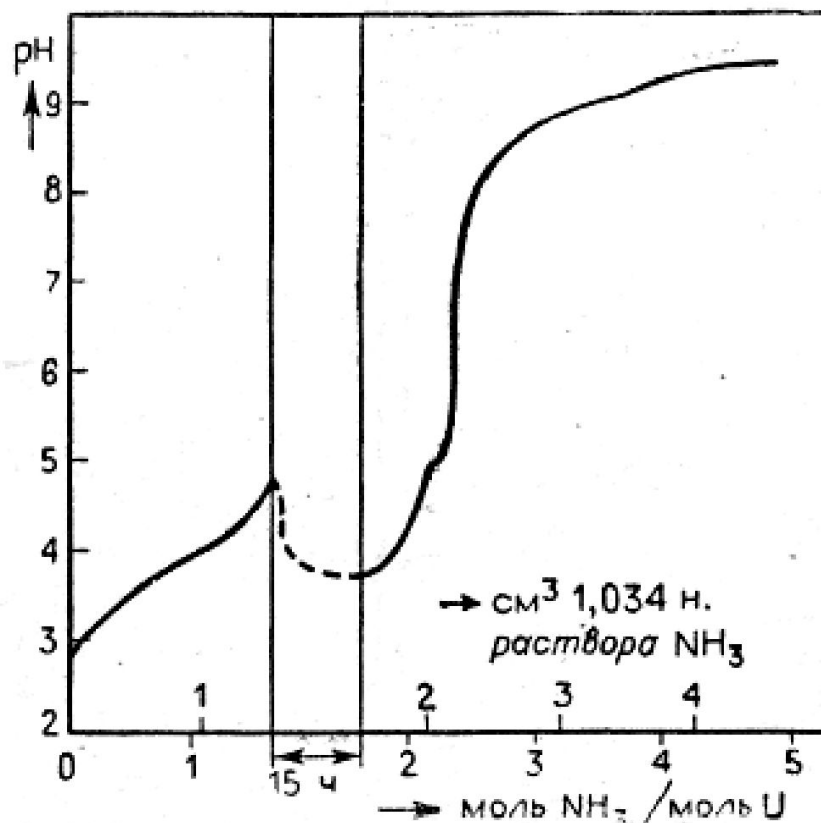


# Оляция

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

Проявление процесса оляции будет заключаться в уменьшении рН раствора в процессе выдержки.

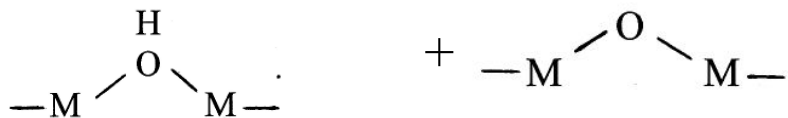
Процессу оляции благоприятствует повышение концентрации и температуры.



Влияние прерывания на кривую титрования 0,05 моль/л раствора  $UO_2(NO_3)_2$  1 моль/л раствором аммиака

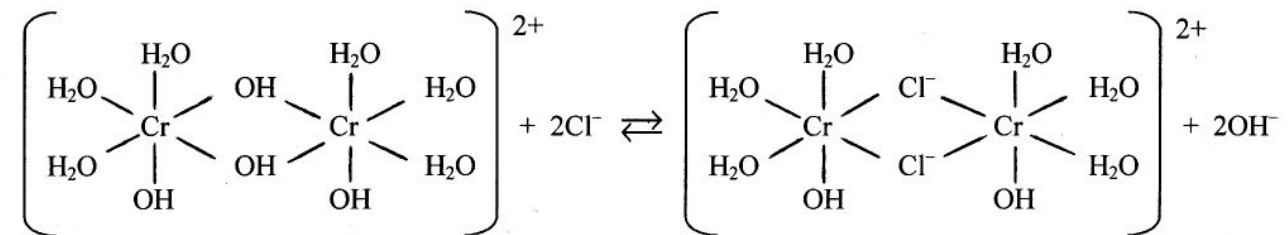
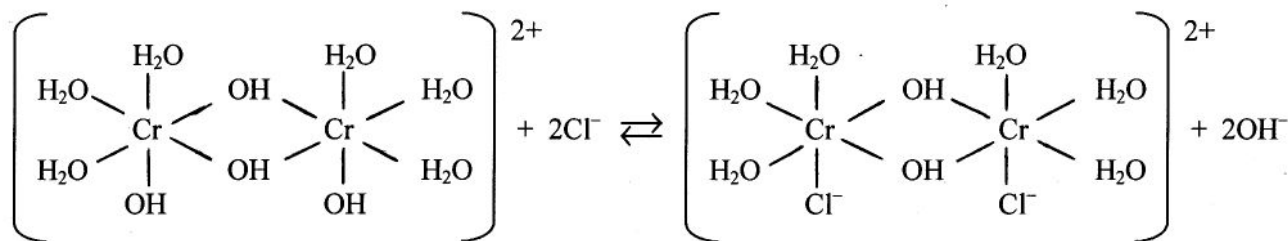
# Оксоляция. Замещение анионами

Процесс оксоляции - превращение оловых групп в оксо-группы путем отщепления ионов водорода:



Десоксоляция необычайно медленный процесс.

Если комплексный катион находится в равновесии с анионами, то возможно осуществление следующих реакций с изменением рН среды:



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

# Выводы

- Рассмотрены основные закономерности образования ионо-дисперсных форм
- Проанализирован алгоритм расчета форм состояния микрокомпонентов в растворе.
- Рассмотрены процессы, приводящие к образованию гидроксосоединений
- Показана возможность образования полимерных гидроксокомплексов в результате последовательного осуществления реакций протолиза и полимеризации.
- 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.

# *Библиографический список*

- Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии/ Я. Инцеди. М.: Мир. 1979. 376 с.
- Петерс Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии/ Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье. Пер. с англ. М.: Химия. 1978. 816 с.
- Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах/ В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 192с.
- Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/ Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир. 1973. 653 с.