

УДК 542.939.41:546.3

## ГИДРОЛИЗ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, UO<sup>2+</sup> В РАСТВОРЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ГИДРОКСОФОРМ

С.П. Ли, Л.В. Серикова

Рассмотрены реакции гидролиза Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, UO<sup>2+</sup> в растворе. Методом Фронеуса определены состав и константы устойчивости образующихся гидроксокомплексов.

*Ключевые слова:* гидролиз; гидроксокомплексы; диссоциация; комплексообразование.

## THE HYDROLYSIS OF IONS OF METALS Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, UO<sup>2+</sup> IN SOLUBLE AND STABILITY OF FORMATION OF HYDROXOCOFORM

S.P. Li, L.V. Serikova

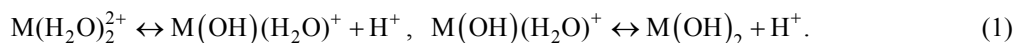
The reactions of hydrolysis of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, UO<sup>2+</sup> ions in soluble was considered. By method of Froneus the composition and constants of stability of formation of hydroxocomplexes was determined.

*Keyword:* hydrolysis; hydroxocomplexes; dissociation; complexesformation.

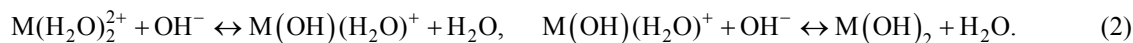
**Введение.** Известно, что комплексообразование ионов металлов с различными лигандами в растворе может осложняться реакциями гидролиза и гидролитической полимеризацией. В условиях гидролиза возможны реакции образования гидроксокомплексов, характеризующихся соответствующими константами устойчивости.

Гидролиз можно рассматривать двояко [1]:

1. Как диссоциацию кислот по Бренстеду:



2. Как комплексообразование, при котором ионы гидроксила являются замещающими лигандами:



Во втором случае для описания процесса используют математический аппарат, применяемый для комплексных ионов.

Ионы Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, UO<sup>2+</sup> характеризуются склонностью к образованию многоядерных комплексов. Наиболее применимый метод расчета состава и констант устойчивости многоядерных комплексов ионов в растворе был разработан Фронеусом [2]. Метод основан на использовании данных ионообменного равновесия.

**Экспериментальная часть.** Условием применимости метода Фронеуса для количественных расчетов является постоянство ионной силы в обеих фазах. Этого можно достичь, используя фоновый электролит высокой концентрации и сорбируемое вещество в малых концентрациях, так, чтобы  $CmV \ll S_0$ , здесь  $Cm$  – общая концентрация металла;  $S_0$  – полная обменная емкость смолы;  $V$  – объем раствора;  $m$  – масса ионообменной смолы.

В условиях гидролиза при образовании гидроксокомплексов  $p[M^{n+}] + q[OH^-] = [M_p(OH)_q]^{np-q}$ , ( $p = 1, 2, \dots, P; q = 1, 2, \dots, Q$ ), характеризуемых константой устойчивости

$$\beta_{pq} = \frac{[M_p(OH)_q]^{np-q}}{[M^{n+}]^p [OH^-]^q}, \quad (1)$$

катионный обмен описывается общим уравнением:

$$K_d = \frac{[MR]}{C_M} = \frac{\sum_{p=1}^p \sum_{q=0}^q [M_p(OH)_q^{-R}]}{\sum_{p=0}^p \sum_{q=0}^q M_p(OH)_q} = K_d^0 \cdot \frac{\sum_{p=1}^p \sum_{q=0}^q p l_{pq} [M^{n+}]^{p-1} [OH^-]^q}{\sum_{p=0}^p \sum_{q=0}^q p \beta_{pq} [M^{n+}]^{p-1} [OH^-]^q}, \quad (2)$$

где  $K_d$  – коэффициент распределения металла между раствором и катионитом;  $l_{pq} = \beta_{pq} / \frac{K_d^0}{K_d(pq)}$ . Здесь

$l_{pq}$  – функция, характеризующая сорбируемость комплексного иона,  $K_d^0$  – коэффициент распределения его при мольной доле  $a_{pq}=1$ .

В настоящей работе гидролиз ионов металла изучали в перхлоратных растворах в интервале  $2,14 \times 10^{-5}$ – $4,46 \times 10^{-5}$  м/л. Для получения перхлората металла свежеприготовленный гидроксид растворяли в разбавленной хлорной кислоте ( $HClO_4$ ) при нагревании и непрерывном перемешивании во избежание местного перегрева раствора. Раствор выпаривали до образования пленки на поверхности и охлаждали. Концентрацию рабочего раствора готовили методом разбавления 0,1 н раствором ( $HClO_4$ ). В работе использовали катионит марки КУ-2.8 в  $Na^+$ -форме. Перед проведением исследований ионит предварительно подвергался химической обработке с целью удаления случайных органических и неорганических примесей.

Коэффициент распределения  $K_d$  рассчитывают по формуле:

$$K_d = \frac{C_0 - C_r}{C_r} \times \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация металла (моль/л);  $C_r$  – равновесная концентрация металла (моль/л);  $V$  – объем раствора (мл);  $m$  – навеска (г).

$K_d^0$  находят экстраполяцией  $K_d=f(pH)$  на  $pH$  1,5.

Для нахождения констант устойчивости комплексов  $M(OH)^{(n-1)+}$  и  $M_2(OH)^{(2n-1)+}$  вводится функция  $\varphi_1$ :

$$\varphi_1 = \frac{K_d^0}{K_d} - 1 = \beta_{11} - l_{11} \frac{K_d^0}{K_d} = 2\beta_{21} [M^{n+}] - 2l_{21} [M^{n+}] \frac{K_d^0}{K_d} + \beta_{12} [OH^-] - l_{12} \frac{K_d^0}{K_d} [OH^-] + \dots \quad (4)$$

При рассмотрении уравнения (4) видно, что  $\varphi_1$  функционально зависит от  $1/K_d$ . Ограничиваясь членами, не содержащими  $[OH^-]$ , получаем уравнение прямой  $\varphi_1 = \alpha' + b'(1/K_d)$ , и находим:

$$\beta_{11} + 2\beta_{21} [M^{n+}] = \alpha'; \quad -(l_{11} K_d^0 + 2l_{21} K_d^0 [M^{n+}]) = b'. \quad (5)$$

Это уравнение для каждой фиксированной концентрации металла может быть представлено графически или решено методом наименьших квадратов. Для каждой концентрации –  $C_{M1}$ ;  $C_{M2}$  ... металла имеем  $a'_1, a'_2, \dots b'_1, b'_2, \dots$ , которые в свою очередь являются функцией общей концентрации металла –  $C_M$ , так как при  $1/K_d \rightarrow 0$ ,  $[M^{n+}] \rightarrow C_M$ .

Константы могут быть определены графически или методом наименьших квадратов из зависимостей:  $\alpha' = f(C_M)$ ,  $b' = \varphi(C_M)$ , которые представляют либо уравнения прямых ( $\lim \alpha = \beta_{11}$ ;  $\lim b' = l_{11}$ ;  $\lim \alpha = 2\beta_{21}$ ;  $\lim b' = 2l_{21}$ ), либо уравнения более высоких порядков, если присутствуют три или более полядерных комплекса.

Для нахождения констант устойчивости  $M(OH_2)$ ,  $[M_2(OH_2)^{(2n-2)+}]$  ... введем функцию  $\varphi_2$ :

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_1 - (\beta_{11} + 2\beta_{21} [M^{n+}]) + (l_{11} \frac{K_d^0}{K_d} + 2l_{21} \frac{K_d^0}{K_d} [M^{n+}])}{[OH^-]} = \beta_{12} - l_{12} \frac{K_d^0}{K_d} + 2\beta_{22} [M^{n+}] - 2l_{22} \frac{K_d^0}{K_d} [M^{n+}]. \quad (6)$$

Аналогично предыдущему из зависимости  $\varphi_2 = f(1/K_d)$  для каждой фиксированной концентрации находим:  $\alpha'' = \beta_{12} + 2\beta_{22}[M^{n+}]$  и  $-b'' = (l_{12}K_d^0 + 2l_{22}K_d^0[M^{n+}])$ , которые, в свою очередь, решаются графически или методом наименьших квадратов в координатах:  $\alpha'' = f(C_{M^{n+}})$ ;  $b'' = \varphi(C_{M^{n+}})$ .

Таким путем могут быть найдены константы гидроксокомплексов и других составов ( $\beta_{11}, \beta_{21}, \beta_{12}, \beta_{22}, \beta_{13}, \beta_{32}, \beta_{32}, \dots, \beta_{pq}$ ), вплоть до момента, когда проявится независимость  $\varphi_q$  от  $1/K_d$  или  $[OH^-]$ , либо  $\varphi_q < 0$ .

Для нахождения констант устойчивости комплексов  $M(OH_3)$  и  $M_2(OH_3)$  введем функцию  $\varphi_3$ :

$$\varphi_3 = \frac{\varphi_2 - (\beta_{12} + 2\beta_{22}[M^{n+}]) + \left( l_{12} \frac{K_d^0}{K_d} + 2l_{22} \frac{K_d^0}{K_d} [M^{n+}] \right)}{[OH^-]^2} - \beta_{13} - l_{13} \frac{K_d^0}{K_d} + 2\beta_{23}[M^{n+}] - 2l_{23} \frac{K_d^0}{K_d} + \dots \quad (7)$$

Ограничиваясь членами, не содержащими  $[OH^-]^2$ , находим  $\alpha''' = \beta_{13} + 2\beta_{23}[M^{n+}]$  и  $-b''' = (l_{13}K_d^0 + 2l_{23}K_d^0[M^{n+}])$ .

**Результаты.** Было установлено, что в системах с  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  присутствуют лишь моноядерные и биядерные гидроксокомплексы. В случае уранил ионов ( $UO_2^{2+}$ ) выявлены комплексы третьего порядка  $(UO_2)_3(OH)_5^{2+}$ .

Как было указано выше, метод Фронеуса позволяет рассчитать константы устойчивости  $\beta_{pq}$  и константы сорбируемости  $l_{pq}$ . В настоящей работе представлены лишь значения констант устойчивости гидроксокомплексов металлов (таблица 1).

Процесс образования гидроксокомплексов ионов металлов различной электронной конфигурации можно рассматривать с использованием теории жестких и мягких кислот и оснований, то есть принципа Пирсона [3]. Жесткие лиганды, типа гидроксид ионов образуют с мягкими ионами металлов  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  комплексы слабой устойчивости.

Таблица 1 – Экспериментальные константы устойчивости гидроксокомплексов металлов, рассчитанные по методу Фронеуса

Комплекс	$\beta_{pq}$	$\lg\beta_{pq}$	Комплекс	$\beta_{pq}$	$\lg\beta_{pq}$	Комплекс	$\beta_{pq}$	$\lg\beta_{pq}$
$UO_2(OH)^+$	$4,07 \cdot 10^8$	8,09	$Pb(OH)^+$	$3,2 \cdot 10^6$	6,50	$Cu(OH)^+$	$6,0 \cdot 10^6$	6,78
$UO_2(OH)_2$	$6,92 \cdot 10^8$	8,84	$Pb(OH)_2$	$3,08 \cdot 10^8$	8,59	$Cu(OH)_2$	$8,0 \cdot 10^8$	8,90
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	13,14	$Pb(OH)_3^-$	$9,91 \cdot 10^6$	6,99	$Cu(OH)_3^-$	$7,46 \cdot 10^6$	6,87
$(UO_2)_3(OH)_5^{2+}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	10,36	$Pb_2(OH)_3^+$	$2,75 \cdot 10^8$	8,44	$Cu_2(OH)_3^+$	$1,25 \cdot 10^9$	9,09
$UO_2(OH)_3^-$	$8,7 \cdot 10^7$	7,94	$Pb_2(OH)_3^{2+}$	$9,12 \cdot 10^3$	3,96	$Cu_2(OH)_3^{2+}$	$9,64 \cdot 10^3$	3,98

Уран относится к сильным кислотам Льюиса и является сильным электронным акцептором во всех оксидных формах. Способность урана, как сильной кислоты Льюиса к гидролизу уменьшается в ряду:  $U(IV) > U(VI) > U(III) > U(V)$ .

#### Литература

1. Батлер Дж. И. Ионные равновесия / Дж. И. Батлер. Л.: Химия, 1973. 448 с.
2. Froneus S. Acta Chem.Scand / S. Froneus. Copenhagen. 1950. V. 4. № 1. P. 72–78.
3. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases / R.G. Pearson // Surv. Prog. Chem. London. 1969. V. 5. P. 1–52.