

4C-
4r
鋼

35
元素的配位化学

〔苏〕A. И. 莫斯克文 著

原子能出版社

钢系元素的配位化学

[苏] A. И. 莫斯克文 著

苏 杭
齐 陶 译

原子能出版社

内 容 简 介

本书系统归纳了1974年年中以前书刊上发表的有关整个铜系元素络合物的大量资料。描述了化合物的组成和物理化学性质,介绍了络合物生成过程的一般规律,并根据现代化学键的理论对这些规律进行了解释。阐述了铜系元素离子、它们在水溶液中的化合物以及呈固态析出的化合物在生成过程热力学方面的新成就。综述了铜系元素配位化学进一步发展的若干课题和前景。

全书计有表格42张、插图14幅,引用文献907篇。

Координационная химия актиноидов

А. И. Москвин

Москва, Атомиздат, 1975

铜系元素的配位化学

[苏] А. И. 莫斯克文 著

苏杭 齐陶 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32 ·印张9 7/8·字数221千字

1984年5月第一版·1984年5月第一次印刷

印数 1--2800 统一书号: 15175·512

定价: 1.25元

前 言

在Г.Сиборг, Дж.Калл, В.М.Вдовенко, И.И.Черняев及其合作者和А.Д.Гельман及其合作者等人的著名专著中,对铜系元素的络合问题都曾赋予应有的注意。但是,在这些专著中对于铜系元素的配位化学,有的是从整个放射性元素化学的观点来描述的,有的只描述了铜系元素中的个别元素。自这些著作出版以来十多年时光已经过去,在这段时期中,本研究领域内已发表了许多需要对其作专门总结的新的实验资料。

本书试图对1974年年中以前出版物上发表的有关整个铜系元素络合作用的大量资料给予系统化并加以分类,描述化合物的组成和物理化学性质、络合作用的一般规律,并根据配位理论和化学键理论的概念对其作出解释。书中有专门一节讲述铜系元素离子及其在水溶液中的和呈固态析出的化合物的生成过程热力学方面的新成就。书中还引述配位化合物稳定常数与组成这些化合物的金属离子和配位体的性质(电荷、半径、结构、原子序数、立体化学、配位性等)之间的关系。

遗憾的是,本书篇幅有限,以致未能根据铜系元素配位化学的最新成就,对它们在元素周期表中的位置问题加以研究。

化学博士Р.Н.Щелюков, Ю.Я.Харитонов, Г.Н.Яковлев, А.М.Розен, А.Е.Клыгин, Н.Н.Крот及其合作者,化学硕士Ю.Н.Михайлов和И.А.Лебедев赐阅了手稿并提出了宝贵的意见,对此深表感谢。化学博士Н.М.

Дятлова, В. Я. Темкина, Н. А. Костромина, Н. К. Давиденко, З. А. Шека 和 Е. Е. Крисс 详细审阅了本书的个别章节, 提出了宝贵的建议和意见, 作者同样谨致谢意。

目 录

前言

第一章 铜系元素与无机配位体的络合物	1
1.1 概述	1
1.2 铜系元素的水合络合物	4
1.3 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的羟合络合物	4
1.3.1 M^{3+} 离子的水解	4
1.3.2 M^{4+} 离子的水解	5
1.3.3 MO_2^+ 离子的水解	10
1.3.4 MO_2^{2+} 离子的水解	13
1.4 铜系元素离子与过氧化氢的络合物	18
1.5 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 铜系元素离子的含卤络合物	23
1.5.1 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的氟络合物	23
1.5.2 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的氯络合物	30
1.5.3 铜系元素的高氯酸盐	37
1.5.4 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的溴络合物	38
1.5.5 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的碘络合物	39
1.6 氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐和高碘酸盐	41
1.7 铜系元素的含氮络合物	42
1.7.1 硝酸络合物	42
1.7.2 亚硝酸络合物	52
1.7.3 硫氰酸络合物	52
1.7.4 氰酸盐和氧化物	55
1.8 铜系元素 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的碳酸络合物	55
1.9 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的含硫和含硒络合物	63
1.9.1 硫酸络合物	63
1.9.2 亚硫酸络合物	72
1.9.3 氨基磺酸和次硫酸络合物	74
1.9.4 含硒络合物	74
1.10 含铬、钼、钨的络合物	74

1.10.1 铬酸络合物·····	74
1.10.2 含钼和含钨络合物·····	75
1.11 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子与无机含磷配位体生成的 络合物·····	76
1.11.1 正磷酸盐和焦磷酸盐·····	76
1.11.2 与其他无机含磷配位体的络合物·····	86
1.12 铜系元素的含砷络合物·····	87
1.13 含钒属元素(V, Nb, Ta, Pa)的铜系元素化合物·····	88
1.14 铜系元素的含硅、含锗的化合物及其他化合物·····	89
1.15 Np(VII)和Pu(VII)的化合物·····	90

第二章 铜系元素与有机配位体的络合物

2.1 通过氧原子配位的铜系元素与有机配位体的化合物·····	92
2.1.1 铜系元素与醇的化合物·····	92
2.1.2 铜系元素与酮和酯的化合物·····	96
2.1.3 铜系元素与脂肪族羧酸的化合物·····	103
2.1.4 铜系元素与芳香族羧酸的化合物·····	126
2.1.5 铜系元素与脂肪族羟基羧酸的化合物·····	127
2.1.6 铜系元素与芳香族羟基羧酸的化合物·····	139
2.2 通过氮原子和氧原子配位的铜系元素与有机配位体生成的 化合物·····	145
2.2.1 铜系元素与胺及含氮试剂的化合物·····	146
2.2.2 铜系元素与氨基酸的化合物·····	149
2.2.3 铜系元素与8-羟基喹啉及其衍生物的化合物·····	151
2.2.4 通过氧和氮原子与金属配位的铜系元素与其他配位体生成 的化合物·····	157
2.3 铜系元素与氨络合剂的化合物·····	162
2.3.1 铜系元素与一元胺衍生物的化合物·····	165
2.3.2 铜系元素与二元胺衍生物的化合物·····	172
2.3.3 铜系元素与二乙三胺五乙酸的化合物·····	183
2.4 铜系元素与磷、砷有机试剂的化合物·····	184
2.4.1 铜系元素与中性磷酸酯的化合物·····	185
2.4.2 铜系元素与磷有机酸的化合物·····	187

2.4.3 铜系元素的混合含磷化合物	191
2.4.4 铜系元素与砷有机酸的化合物	192
2.5 通过碳和其他元素的原子与铜系元素成键的化合物	194
2.6 铜系元素的有色化合物	195
2.6.1 铜系元素与某些染料——苯、萘和蒽的衍生物的 化合物	196
2.6.2 三苯甲烷染料和酞类染料	200
2.6.3 铜系元素与含杂环染料之间的化合物	201
2.6.4 铜系元素与重氮染料的化合物	204
2.6.5 二乙氨基酸盐、黄原酸盐、亚磺酸盐和其他 化合物	210
2.7 铜系元素的混配型络合物	211
2.8 化合物的溶解度和化合物的溶度积同组成化合物的金属离子 和配位体性质之间关系的某些规律	223
第三章 铜系元素在水溶液中的成络规律	226
3.1 与金属离子性质的关系	227
3.1.1 离子的电荷和半径	227
3.1.2 金属离子的电子结构	230
3.1.3 原子序数	232
3.1.4 立体化学	236
3.1.5 电子构型。配位的可能性	247
3.2 与配位体性质的关系	252
3.2.1 授体原子的性质	252
3.2.2 负电性	253
3.2.3 配位体的置代和配位性的影响	254
3.2.4 成环作用的影响。螯合效应	260
3.2.5 环的大小和数量。授体原子的碱性	261
3.2.6 亲核性和介质变化的影响	264
3.2.7 分步稳定常数之间的关系	264
3.2.8 发展前景	265
3.2.9 溶液中的铜系元素离子以及铜系元素化合物的热力学 特性	266
参考文献	267

第一章

铜系元素与无机配位体的络合物

1.1 概 述

络合物的类型 直到不久以前，在研究各种元素的络合物时，基本上还都采用析出固态络合物的经典制剂法。此时，对络合物的研究是在脱离系统组分、脱离络合物生成的介质的情况下进行的。然而，络合物的存在往往依存于许多条件，其中尤其依存于溶液组分的浓度。对若干络合物溶液性质的研究表明，固态化合物的组成有时并不与溶液中络合基团的组成相一致。由于在水溶液中成络过程具有分步进行的特性^[1-3]，所以一般常存在 $MA_1, MA_2, \dots, MA_n$ (M ——中心原子， A ——配位体) 络合形式的混合物。只有选好浓度和其他条件才能通过化合的方法析出中性络合物或中性化合物，而这不是经常能做到的。因此，在解决许多具有实际重要意义的问题时，必须研究直接在水溶液和有机水溶液中进行的作用过程。

溶液中络合物的最重要特征是它们的坚牢度。坚牢度决定于中心原子(u.a.)和配位体之间化学键的自由能。表征溶液中络合基团坚牢度的稳定常数可以通过研究络合物与原始组分之间的平衡而确定。在平衡状态下，原始组分就是络合物的离解产物。

在水溶液中，主要发生的是生成水合、羟合和氢合络合物以及生成各种中间形式的过程。水合、水解和络合诸过程

的相互影响是由氢离子、配位体和金属离子诸浓度的相互比例决定的。也就是这些因素决定溶液中各类单核和多核化合物的生成。络合反应的机制似乎是待配位的 H^+ 配位基或 OH^- 基依次地把围绕在金属中心原子外面的溶剂化层中的水分子取代出来。

由于可能存在含两种或两种以上酸根组成很复杂的络合物，所以在水溶液中生成的络合物的数目可以很多。包括文献[3—4]的作者在内的一些人曾对络合物的分类做过一些工作。

配位化合物的分类 配位化合物的分类方法已知有数种^[5]。早期采用的是根据铜系元素离子氧化程度来分类的方法^[3]。照我们的看法，这并非是最成功的方法，因为络合物中的铜系元素-受体在氧化程度方面表现各殊。看来，最可行的还是按配位体的形式来进行分类，文献[6]采用的就是这种分类法。

下面，在归纳水溶液中铜系元素成络作用的反应平衡资料时，我们采用了这种络合物分类法。在研究带某种相同配位体的各种络合物时，这种分类法同时也就把按金属离子氧化程度进行分类的方法包括在内了。因此，可以说，在我们所采用的络合物分类法中，两种归纳方法是彼此相结合的。

铜系元素的无机配位体络合物 铜系元素的无机配位体络合物在水溶液中比较起来是不太稳定的。尽管对它们进行研究存在困难，但目前还是积累了大量有关带无机配位体的铜系元素络合物的组成和稳定性方面的实验资料。在本章中，我们将介绍多半存在于水溶液中的这类化合物的一般特性。现有的某些资料，连同关于带其他配位体的络合物的资料，早在文献[3,4,7—27]中已归纳过。

在评价表中所引络合物，尤其是不太稳定的络合物的稳定常数时会碰到一个如何评价这些数据可靠性的问题。不同的作者用不同的物理化学方法^[1,2,28-31]在同一种离子强度下获得的常数值，如果它们单个数据之间的差异（对于比较坚牢的络合物）不超过0.1—0.2（以 $\log \beta_i$ 为单位），则可认为彼此相符得很好，如果常数值差异很大，那么就须作进一步的研究。如果没有可能作这样的对照，那么，所引用数据的准确性问题就通过文献中通常指明的实验误差和计算误差来确定。下面，在讲述络合反应平衡问题时，我们将指出所观察到的络合物稳定常数的差异（ >0.2 ，单位为 $\log \beta$ ），并对引起这种差异的可能原因发表看法。

钢系元素离子在溶液中的状态：氧络物 在水溶液中，带 5^+ ， 6^+ ， 7^+ 电荷的钢系元素离子不可能以简单离子状态存在，它们只能呈含氧的阳离子或阴离子（氧化物）状态。这类水溶液中的离子缔合物可以视为带有 O^{2-} （由 H_2O 在分步解离时生成）配位体的一般络合物。在溶液中生成的钢系元素含氧基团是已知的带 H^+ 配位体的钢系元素络合物中最稳定的。氧化物的生成过程可以认为这是臆测的 M^{5+} ， M^{6+} 和 M^{7+} 型离子深度水解，随后自水解形态去掉氢离子的结果。

Л. Г. Джонс和Р. А. Пеннеман的研究证明了存在着 MO_2^- 或 MO_2^{2+} 型的离子（引自文献[7]）。文献[32—34]证实了溶液中存在着 MO_2^{3+} 和 MO_5^{3-} 型离子，也证实了存在有它们的固态化合物（ $M—Np$ 和 Pu ）。据报道， $Np(VII)$ 在碱性溶液中以 NpO_4^- 形态存在^[35]。

文献[36]的作者报道，在浓度高于 $10M$ 的 HCl 溶液中， $U(VI)$ 主要呈 UO_2^{4+} 状态。他们计算出反应 $UO_2^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons UO_4^{4+} + H_2O$ 的平衡常数等于 6.4×10^{-5} 。

1.2 镧系元素的水合络合物

在水溶液中, 当不发生水解时, 镧系元素离子发生溶剂合作用, 生成 $M(H_2O)_n^{z+}$ 型的水合离子, 式中 z ——阳离子电荷; n ——中心原子的配位数(к.ч.), 或水合数。例如, 在 H^+ 离子浓度足够高并且不存在酸基络合作用的条件下, 铈在溶液中以 $Pu(H_2O)_8^{3+}$, $Pu(H_2O)_8^{4+}$, $PuO_2(H_2O)_6^+$ 和 $PuO_2(H_2O)_6^{2+}$ 水合离子态存在。

1.3 M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子的 羟合络合物

镧系元素水合离子离解去质子的结果生成镧系元素离子的羟合络合物。

1.3.1 M^{3+} 离子的水解

就水解行为来说, M^{3+} 镧系元素离子与相应的镧系元素离子相类似。发现 Ac^{3+} 水解的最终产物——氢氧化镧 $Ac(OH)_3$ 比 $La(OH)_3$ 更易溶解, 且不能为氨水完全沉淀。文献[37]确定了 $Ac(OH)_3$ 在水中和在 NH_4NO_3 溶液中的溶解度, 还计算出它的活度积 $\Pi A = (2.1 \pm 0.8) \times 10^{-19}$ 。由于发生老化, $Ac(OH)_3$ 的 ΠA 会减小, 可采用 $(1.3 \pm 0.15) \times 10^{-21}$ 值。

由于 Th^{3+} , Pa^{3+} , U^{3+} , Np^{3+} 和 Pu^{3+} 溶液的不稳定性, 研究这些离子的水解行为是困难的。为数不多的有关 pH 测量的研究表明, 在水解行为方面 U^{3+} 离子, 同样还有 Pu^{3+} , 与镧系元素离子差别很少。用 Д.ж. Каспер 法^[8] 估得的 U^{3+} 的一级水解常数值为 $9.2(pK_1)$ 。对于 Pu^{3+} 离子, 此常数值为 $7.22(HClO_4; \mu = 0.069)$ 和 $7.37(HCl; \mu = 0.024)$ ^[38], 对于

Np^{3+} 为 7.43 ($\mu = 0.3$; $t = 25^\circ\text{C}$)^{*}。

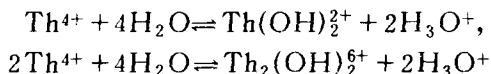
文献[39]的作者研究了 M^{3+} ($\text{M}^{3+} \text{——} \text{Am}^{3+}, \text{Cm}^{3+}, \text{Bk}^{3+}, \text{Cf}^{3+}$) 离子的水解。在温度为 23°C 和 $\mu = 0.1$ 的情况下, 一级水解常数分别为 5.92, 5.92, 5.66, 5.62^{**}。根据锕系元素和镅系元素三价离子的化学性质彼此相似这一点, 可以预言, 锕系元素的三价离子 M^{3+} 能生成更加复杂的 $\text{M}(\text{OH})_j^{3-j}$ ($j = 2$ 和 3), $\text{M}_2(\text{OH})^{5+}$ 等类型的水解型态^{***}, 对于镅系元素已经发现了这类形态。计算了 $\text{M}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $\text{M}(\text{OH})_2^+(\text{M}^{3+} \text{——} \text{Am}^{3+} \text{和} \text{Cm}^{3+})$ 型离子的稳定常数^[41], 以及 Fm^{3+} 的水解常数, $\log K_1 = -3.8$ ^[42]。

发现^[43], 当往铜在酸中的溶液中加入氨水时, 有疏松的白色氢氧化铜沉淀生成, 而且沉淀的颜色会很快转深。在产生沉淀的条件下, 氢氧化铜的溶解度约为 10 毫克/升。

1.3.2 M^{4+} 离子的水解

对 M^{4+} 锕系元素离子的水解行为所作的研究表明, 在溶液中既有单核的, 也有多核状态的金属离子生成。

Th(IV) 的水解 根据文献[44]的资料, 不水解的 Th^{4+} 离子主要存在于相当酸性的溶液中 ($\text{pH} < 3$)。 Th^{4+} 的一级水解常数为 5×10^{-5} , 要比 U^{4+} 和 Pu^{4+} 的相应值小一些。根据文献[45]的资料, 当 $\mu = 0.05$ 时, Th^{4+} 的一级和二级水解常数分别为 $\log K_1 = -3.15 \pm 0.07$ 和 $\log K_2 = -6.56 \pm 0.16$ 。反应:



* 据 М. П. Мефодьева 等人的数据。

** 参见 Короткин Ю. С. — «Радиохимия», 1974, т. 16, с. 217, 221。

*** 参见文献[40第29页]。

的平衡常数分别为 3.4×10^{-8} 和 2.6×10^{-5} 。

根据 Л. Г. Силлен 的研究(引自文献[11]),水解产物可以视为由通过氧桥或氢氧桥结合在链中的金属离子所组成的多核络合物。С. Хиетанен 在其分析 Th^{4+} 之水解的研究中利用了 Силлен 的生成多核络合物时的核和环的观点; 此时, 他建议采用 $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(n+4)+}$ 一般化学式, 式中 $n = 1, 2, 3$ 等等。 $[\text{Th}(\text{OH})_2]_n^{2n+}$ 式链已经获得证实, 尤其是在氢氧化钍和碱式铬酸钍的晶体结构中。

文献[46]指出, 在水溶液中 ($\mu = 0.5, t = 25^\circ\text{C}; \text{NaClO}_4$) 生成 $\text{Th}(\text{OH})_f^{4-f}$ 型的单核络合物, 它们的各级稳定常数等于: $\log \beta_1 = 11.64 \pm 0.07$; $\log \beta_2 = 10.80 \pm 0.07$; $\log \beta_3 = 10.62 \pm 0.05$; $\log \beta_4 = 10.45 \pm 0.07$ 。文献[47]也确定了常数 β_1 的值。根据 Л. Н. Ушеренко 和 Н. А. Скорик 的数据, $\log \beta_1 (\mu = 0)$ 等于 11.33, 根据其他作者的数据, 此值在 10.26 — 10.82 范围之内。有资料报道^[45], 钍具有两性的性质。

文献[48—50]确证, 在溶液中会生成单核的和多核的、链状的钍络合物。文献[49]的作者证实, 存在按反应: $4\text{Th}^{4+} + 80\text{H}^- = [\text{Th}_4\text{O}_4]^{8+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 生成的离子缔合物。用电位滴定法研究了 Th^{4+} (浓度在 0.5M 以下) 的水解^[50]。确证存在有 $\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)+}$ 型的多核络合物, 它们的生成常数 ($K_{m,n}$) 在 4M NaNO_3 中等于: $K_{2,2} = (3.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$; $K_{3,6} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-18}$; $K_{4,12} = (6.1 \pm 0.9) \times 10^{-38}$; 在 4M NaClO_4 中等于: $K_{2,4} = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-11}$; $K_{3,5} = (3.8 \pm 0.4) \times 10^{-13}$; $K_{4,8} = (5.9 \pm 1.5) \times 10^{-20}$ 和 $K_{6,14} = (5.9 \pm 1.7) \times 10^{-37}$ 。

还用电位滴定和稀释法研究了硝酸钍的水解^[51]。

Pa(IV)的水解 文献[52]求得了 Pa^{4+} 离子的水解常数:

$K_1=0.725$, $K_2=0.302$ 和 $K_3=0.017$ 。 Pa^{4+} 离子较其他锕系元素的 M^{4+} 型离子更易水解,就其水解性质来说,它更接近于锆和铪。当金属离子浓度 $<10^{-10}M$ 时, Pa^{4+} 呈离子态存在于酸度大于 $3N$ 的 HClO_4 溶液中。在饱和了这一元素的溶液中($10^{-5}M$)会发生聚合作用,生成二聚物和三聚物。往 Pa(IV) 溶液中添加氨或碱的水溶液,即析出组成为 $\text{PaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的氢氧化物沉淀^[12]。

U(IV)的水解 铀(IV)盐的酸式反应证明了 U^{4+} 水解的存在。研究得最详细的是反应 $\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UOH}^{3+} + \text{H}^+$ 。这一反应的水解常数值(K_a)等于 0.21 ($\mu=0.5, t=25^\circ\text{C}$)^[20]。研究了温度对 U^{4+} 一级水解的影响,求得了热力学函数(引自文献[11])。

B. M. Вдовенко及其合作者^[11]估得羟合络合物 UOH^{3+} 的稳定常数等于 $12.5(\log \beta_1)$ 。根据文献[53]的数据,对于 UOH^{3+} , $\log \beta_1$ 的值为 14.0 ,而对于 Np(OH)^{3+} 为 13.38 ($\mu=2$)。

进一步水解时,与 Th(IV) 一样,生成 $\text{U}[(\text{OH})_3\text{U}]_n^{4+n}$ 和 $[\text{U(OH)}_4]_x$ 型的多核型态。

Np(IV)的水解 在文献[54]中确定了 Np^{4+} 的一级水解常数等于 $\sim 5 \times 10^{-3}$ ($\mu=2$)。还用凝胶法研究了 Np^{4+} 的水解^[55]。定性的观察指出,存在 Np(IV) 的聚合作用。文献[57]的作者研究了胶体的生成和解聚作用。 $\Pi \text{Np(OH)}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}^*$ 值的计算结果(表1.1)和这一事实相符,即在水溶液中,当氢离子浓度 $<0.3M$ 时,进行的是 Np(IV) 的水解过程,也就是说,除其离子态外,还生成各种组成的水解态^[56]。测定了在求

* ΠP ——渗透压。——译注

$\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的溶度积过程中所获得的溶液的吸收光谱。此时发现, 含 $1.21 \times 10^{-2} M \text{Np}(\text{IV})$, $\text{pH}=3.0$ 的溶液其特征是在 510—530, 620, 724, 750, 840, 980, 1085—1090 毫微米波长处有吸收带; 含 $5.95 \times 10^{-2} M \text{Np}(\text{IV})$, $\text{pH}=0.86$ 的溶液在波长为 590, 724, 820, 955, 1090 毫微米处呈现吸收带。从这些数据的对比中发现, 一些崎峰消失了, 而另一些崎峰却出现了。毫无疑问, 这是因为在 $[\text{H}^+] < 0.3 M$ 的溶液中存在 $\text{Np}(\text{IV})$ 的水解过程的缘故。

各种价态锕系元素的氢氧化物的溶度积* 表 1.1

元 素	阳 离 子			
	M^{3+}	M^{4+}	MO_2^+	MO_2^{2+}
钍	—	$\sim 10^{-39[7]}$	—	—
铀	—	$1.1 \times 10^{-52[79]**}$	—	$1.85 \times 10^{-22[79]}$ $9.08 \times 10^{-23[79]}$ $2.0 \times 10^{-23[79]}$ $4.0 \times 10^{-24[79]}$
镤	—	$6 \times 10^{-56[56]}$	$9.6 \times 10^{-10[56]}$	$2.0 \times 10^{-23[56]}$
铈	$\sim 2.7 \times 10^{-20[80]}$	$7 \times 10^{-56[38]}$	$9.5 \times 10^{-10[70]}$	$1.8 \times 10^{-23[13]}$

* 参见文献[73, 81, 84]。

** 据 M. A. Степанов 和 Н. П. Галкин 的数据。

Pu(IV)的水解 $\text{Pu}(\text{IV})$ 离子在弱酸性溶液 ($< 0.3 N$) 中就已水解了。通过各种方法求得了 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的一级水解常数。根据文献[58], 该值等于 0.054 ($\mu = 2.0$); 根据文献[20, 38], 此值在 0.018 到 0.031 范围之内。还求得了^[40第30页]生成 $\text{Pa}(\text{OH})_j^{(4-j)+}$ (j 从 0 到 4) 离子的 Pu^{4+} 水解常数为: $\log K_1 = -0.45$; $\log K_2 = -0.75$; $\log K_3 = -3.3$ 和 $\log K_4 = -6.3$ ($\mu = 1$)。有资料报道, 在溶液中存在 PuO_2^{2+} 离子^[56]。

通常这两类反应产物是有区别的：单体的水解离子 $\text{Pu}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ 和在同一酸度范围内生成的聚合产物，它们的浓度由反应条件[温度、时间、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的浓度]决定。当铈浓度为1—3克/升、酸度为0.1M时有聚合物生成(引自文献[3])。水解进行到底便析出氢氧化物 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 。 $\text{IPu}(\text{OH})_4$ 值列于表1.2。文献[59,60]研究了 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的聚合过程。形式最简单的、具有不可逆和不平衡特点的聚合过程可认为是一个分子的水为两个离子的铈所极化。借助于氧桥而生成聚合链的环，是 $\text{Pu}(\text{IV})$ 聚合物坚牢度高的原因。聚合作用在 $\text{pH}=1-2$ 时开始，而且所生成的聚合物具有弱的正电荷。研究了(引自文献[3])诸如 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这样一类络合阴离子对聚合作用的影响。发现聚合态的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 其化学性质与离子态 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的大不相同。

有关聚合作用的知识主要是在研究常量铈的状态时获得的。但是，与此同时也有大量关于溶液中的微量 $\text{Pu}(\text{IV})$ 状态的数据[39, 61—63]，这些数据主要通过吸附法、离心法和电泳法获得。在这些工作中， $\text{Pu}(\text{IV})$ 的状态是在很宽的 pH 值范围，元素浓度由 10^{-6} 到 10^{-10} M 变化的情况下加以研究的。其中，В. И. Гребеншикова 和 Ю. П. Давыдов[62] 发现，当 pH 在1.4到12.0范围内时， $\text{Pu}(\text{IV})$ 以不同粒子弥散度的胶体状态存在；在 $\text{pH}=8.0-8.5$ 时，可以观察到所生成粒子的超电荷现象。

当 $\text{pH} > 8$ 时，氢氧化物是 $\text{Pu}(\text{IV})$ 在溶液中的主要存在形式。文献[63]提出一个假定，在由微量浓度往常量浓度过渡的过程中， $\text{Pu}(\text{IV})$ 状态变化的主要原因在于以常量存在于溶液中的铈发生聚合，而且此过程可与水解过程相竞争。

由于这些过程，在操作溶液中常量 $\text{Pu}(\text{IV})$ 时所出现的困