

УДК 542.938+546.62+546.56

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ АЛЮМИНИЯ(III) И МЕДИ(II) В РАСТВОРАХ И СХЕМА ПРОЦЕССА ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНОГО ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

© 1995 г. М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 01.03.94 г.

Методом диализа исследованы системы $Al^{3+}-NO_3^- - H_2O$, $Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$, $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$. Проведен расчет и получены диаграммы распределения различных форм с учетом полиядерного комплексобразования. Предложена схема реакции гетерополиядерного гидроксокомплексобразования.

В литературе отсутствуют указания на распределение форм, образуемых ионами металлов в растворах, с учетом полиядерного гидроксокомплексобразования. Так, в [1] приведены кривые распределения форм в предположении только моноядерного гидроксокомплексобразования. Тем не менее общеизвестно, что даже в сильно разбавленных растворах с концентрацией катиона $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л процесс полиядерного гидроксокомплексобразования играет значительную роль. В растворах с концентрацией 0.01 моль/л процесс полиядерного гидролиза тем более должен являться одним из доминирующих. Кроме того, в литературе нет сведений о распределении комплексных форм в водных растворах при совместном присутствии различных металлов-комплексобразователей.

Малочисленны и противоречивы также данные о механизме гетерополиядерного гидроксокомплексобразования. В [2] методом ЯМР показано, что медь(II) образует с алюминием(III) смешанные алюмомедные комплексы с временем жизни порядка миллисекунд. Обнаружен устойчивый комплекс $Cu(II)$ с полиядерными гидроксокомплексами $Al(III)$. В [3] исследована гидролитическая конденсация акваионов в смешанных растворах алюминия(III) и хрома(III).

В работе [4] установлено, что независимо от исходных соотношений ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} соотношение их в гидроксополимерах остается постоянным. На основании этого сделан вывод о том, что гидролитический процесс происходит в соответствии с конкретным химическим механизмом с образованием конечного продукта стабильного состава. Там же методом кондуктометрии показано, что имеет место двухстадийный процесс, причем совместный гидролиз ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} проходит с меньшими кинетическими затруднениями, чем гидролиз Fe^{3+} в отсутствие Hg^{2+} . Одна-

ко убедительного обоснования конкретной схемы процесса гетерополиядерного гидролиза не приведено.

Таким образом, необходимы дополнительные сведения для уточнения схемы гомоядерного и на ее основе разработки модели гетерополиядерного гидролиза. Анализ кривых распределения различных комплексных форм с учетом гидролитической полимеризации позволил бы исключить явно нереальные схемы процесса и предложить наиболее вероятную его модель.

Одним из методов, позволяющих изучать полиядерный гидролиз, является диализ, при помощи которого можно узнать долю полиядерных и моноядерных форм в растворе. С использованием констант гидролиза моноядерных гидроксокомплексов возможно рассчитать долю каждой формы при определенном равновесном значении pH.

В настоящей работе поставлена задача методом диализа в сочетании с расчетами получить кривые распределения моно- и полиядерных гидроксоформ алюминия(III) и меди(II) при их совместном присутствии и на основе сравнения их с диаграммами распределения аква- и гидроксоформ в растворах индивидуальных металлов предложить схему процесса гетерополиядерного гидроксокомплексобразования.

Системы исследовали методом диализа по методике [5] после семи суток термостатирования при температуре $25 \pm 0.1^\circ C$. Суммарная концентрация катионов составляла 0.01 моль/л, в системе $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ соотношение ионов металлов было равно 1 : 1. Ионную силу поддерживали равной 0.5 ($NaNO_3$).

Растворы готовили следующим образом. В исходный 0.1 М раствор нитрата металла в 0.1 М HNO_3 добавляли 1 М раствор $NaNO_3$ в количестве, необходимом для поддержания постоянных

Коэффициенты диализа алюминия(III) и меди(II) при различных значениях мольного отношения OH : M и равновесного pH

OH : M	Al ³⁺ -NO ₃ ⁻ -H ₂ O		Cu ²⁺ -NO ₃ ⁻ -H ₂ O		Al ³⁺ -Cu ²⁺ -NO ₃ ⁻ -H ₂ O		
	pH	d	pH	d	pH	d(Al)	d(Cu)
-1.00	2.10	1.00	1.90	0.99	1.80	0.97	1.01
-0.75	2.20	1.00	2.10	1.01	1.90	1.01	0.99
-0.50	2.40	1.00	2.20	1.01	2.00	1.04	0.97
-0.25	3.30	1.00	2.60	1.02	2.50	0.96	0.96
0.00	3.90	0.98	4.10*	0.93	3.90	0.97	1.01
0.25	4.15	0.98	5.30	0.71	4.20	1.03	0.99
0.50	4.20	1.00	5.40	0.54	4.25	0.96	1.02
0.75	4.25	0.92	5.50	0.34	4.40	0.92	0.96
1.00	4.35	0.85	5.60	0.26	4.55	0.68	0.95
1.25	4.35	0.69	5.75	0.08	4.70*	0.57	0.94
1.50	4.40*	0.55	6.00	0.04	5.05	0.35	0.93
1.75	4.55	0.57	6.50	0.01	5.90	0.17	0.57
2.00	4.60	0.40	6.75	0.01	6.05	0.05	0.27
2.25	4.80	0.23			6.30	0.01	0.04
2.50	5.00	0.05			7.60	0.01	0.01
2.75	5.25	0.01					

* Начиная с этого значения pH наблюдалась опалесценция раствора.

силы, а затем - 0.2 М NaOH в определенном отношении к количеству находящегося в растворе иона металла и доводили водой до необходимого объема. При частичной нейтрализации избыточной кислоты мольное отношение OH : M обозначали знаком "минус". pH систем измеряли в состоянии равновесия после диализа.

Алюминий определяли фотометрически с ксиановым оранжевым по методике [6]. Медь маскировали тиосульфатом. Концентрацию меди в растворах определяли фотометрически с аммиаком по методике [7]. Алюминий маскировали фторидом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали коэффициент диализа по формуле

$$d = \frac{c_{\phi}}{c_p}$$

где c_{ϕ} и c_p - концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно. Результаты расчета представлены в таблице. По уравнению

$$d = \frac{0.5c_n}{c_n + 0.5c_m} \tag{1}$$

определяли концентрации моно- (c_m) и полимерных (c_n) форм. Разделив числитель и знаменатель в уравнении (1) на общую концентрацию металла в системе, можно перейти к доле данной формы в растворе (ω). Поскольку $\omega_m + \omega_n = 1$, то из (1) получаем, что доля полиядерных форм в растворе (ω_n) равна

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d} \tag{2}$$

Уравнения для ступенчатых констант моноядерного гидролиза

$$K_{1r} = \frac{c_{\text{МОН}}^{(\alpha-1)+} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{M}^{2+}}} \text{ и } K_{2r} = \frac{c_{\text{М(OH)}_2}^{(\alpha-2)+} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{МОН}}^{(\alpha-1)+}}$$

выраженные через доли гидроксоформ в растворе, принимают вид:

$$K_{1r} = \frac{\omega_1 c_{\text{H}^+}}{\omega_0} \tag{3}$$

$$K_{2r} = \frac{\omega_2 c_{\text{H}^+}}{\omega_1} \tag{4}$$

где ω_0 , ω_1 и ω_2 - доли акваионов, моногидроксоформы и дигидроксоформы соответственно.

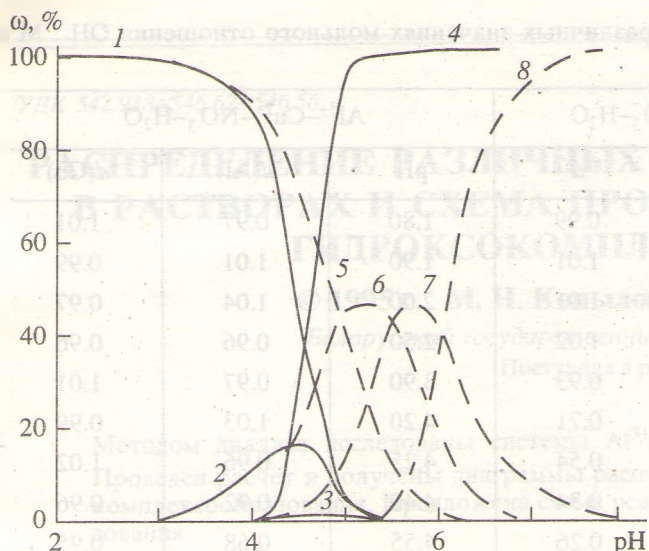


Рис. 1. Распределение комплексных форм в системе $\text{Al}^{3+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от pH: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (1, 5), $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (2, 6), $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ (3, 7), $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (8), полиядерные формы (4) – с учетом (1 - 3) и без учета полиядерного комплексообразования (5 - 8).

Сумма долей всех форм данного металла в растворе равна 1:

$$\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \omega_n = 1. \quad (5)$$

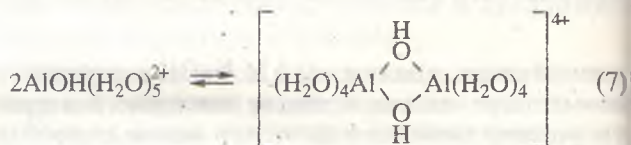
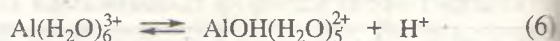
Решение системы уравнений (2) - (5), позволяет найти доли различных форм в растворе в зависимости от равновесного значения pH. С учетом условий проведения эксперимента (величина ионной силы, фоновый электролит, температура) для расчетов выбраны следующие константы гидролиза: для Cu^{2+} $pK_1 = 7.5$; для Al^{3+} $pK_1 = 5.0$, $pK_2 = 5.5$ [1].

Построенная по данным расчета диаграмма распределения различных форм алюминия представлена на рис. 1, пунктирными линиями изображены кривые распределения аква- и моноядерных гидроксокомплексов алюминия без учета его полиядерного комплексообразования (идеализированные).

При расчете этой диаграммы принимались следующие допущения. Гидролиз алюминия по третьей ступени не учитывали. Из сопоставления кривых 4 и 8 видно, что при таких значениях pH, когда гидролиз по третьей ступени еще не протекает, практически весь алюминий, содержащийся в растворе, включается в состав гидроксополимеров. Под полиядерными формами подразумеваются все полимерные формы независимо от их ядерности, что, однако, не отражается на кривых распределения аква- и моноядерных гидроксоионов. Фазовый переход полиядерных форм в осадок не учитывали, так как этот процесс не

влияет на распределение моноядерных гидроксокомплексов в состоянии равновесия.

До pH 3.0 алюминий в растворе находится в виде акваионов, а в интервале pH 3.0 - 4.2 происходит только моноядерное гидроксокомплексобразование. Затем при pH 4.2 начинается полиядерный гидролиз. В интервале pH 4.2 - 4.7 доля $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (кривая 2) мало изменяется и составляет около 15%, в то время как доля полиядерных форм (кривая 4) резко возрастает. Сравнение кривых распределения $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (кривые 2, 6) показывает, что уменьшение доли этой формы по сравнению с идеализированным случаем соответствует значениям pH, при которых происходит полиядерное комплексобразование. В интервале pH 4.1 - 4.4 кривые распределения моногидроксоформы совпадают, в то время как доля полиядерных форм возрастает, а доля акваионов (кривая 1) уменьшается по сравнению с их долей в идеализированном случае (кривая 5). Очевидно, это связано с тем, что при полимеризации равновесие гидролиза по первой ступени смещается вправо, так как молекулы моногидроксоформы связываются в полимеры, и концентрация акваионов уменьшается:

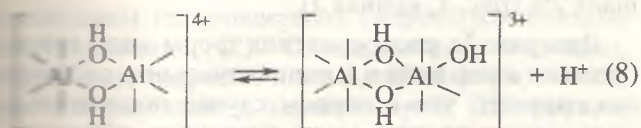


Доля дигидроксоформы по идеализированной кривой распределения (кривая 7) составляет ~10% при значении pH полного осаждения алюминия в исследуемых растворах. В рассчитанных по экспериментальным данным равновесных кривых распределения доля $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ не превышает 3%. Таким образом, участие дигидроксоформы в процессе полиядерного гидроксокомплексобразования алюминия не является доминирующим.

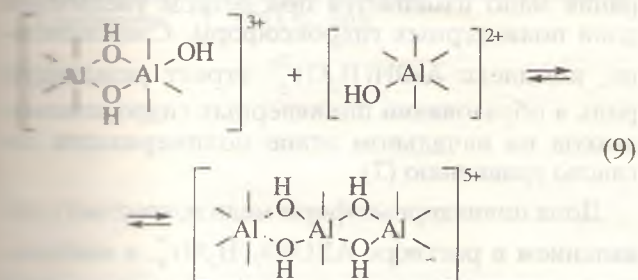
Следовательно, моногидроксоформа играет ведущую роль в процессе полимеризации. При достижении определенной концентрации $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ начинают образовываться димеры в соответствии с уравнением (7). В работе [8] показано, что трехзарядные катионы металлов связываются в полиядерных гидроксокомплексах посредством двух гидроксогрупп. Очевидно, что непосредственное соединение двух моногидроксоионов является более вероятным, чем присоединение акваформы к моногидроксокомплексу и тем более соединение двух акваионов, так как в этих случаях необходима ориентация ком-

классов в пространстве и отщепление протонов при образовании гидроксомостиков.

Образовавшиеся димеры, очевидно, могут подвергаться гидролизу с образованием терминальных OH-групп:



Дальнейший рост цепи может идти посредством присоединения либо моно-, либо полиядерных гидроксоионов. Соединение двух полиядерных частей менее вероятно, что связано с трудностью их презентации в пространстве по сравнению с моноядерными формами. Поэтому можно предположить, что рост цепи гидроксополимера продолжается с присоединением следующего $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ иона к полиядерному комплексу с терминальной OH-группой:



Рост цепи, очевидно, продолжается до установления равновесия между различными моно- и полиядерными формами. Средняя степень ядерности полиядерных гидроксокомплексов при данной концентрации иона металла возрастает с увеличением равновесного pH до образования новой формы (выпадения осадка).

Приведенная схема процесса хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами. Так, в работе [9] методами ЯМР и ЭПР было показано, что процесс полимеризации ионов Fe^{3+} можно разделить на ряд стадий: образование димера, формирование линейных полимеров из димеров, образование плоских полимерных соединений и при взаимодействии последних формирование трехмерных частиц.

На рис. 2 изображены кривые распределения комплексных форм меди(II) в зависимости от pH. При расчете их были сделаны допущения, аналогичные принятым для алюминия, с той разницей, что не учитывался гидролиз Cu^{2+} по второй ступени.

До pH 3.0 медь находится в виде акваионов (кривая 1). При pH 3.0 начинают образовываться полиядерные частицы (кривая 2), при этом доля акваионов меди уменьшается. Моно- и дигидроксиформы меди не образуются до полного ее осаждения.

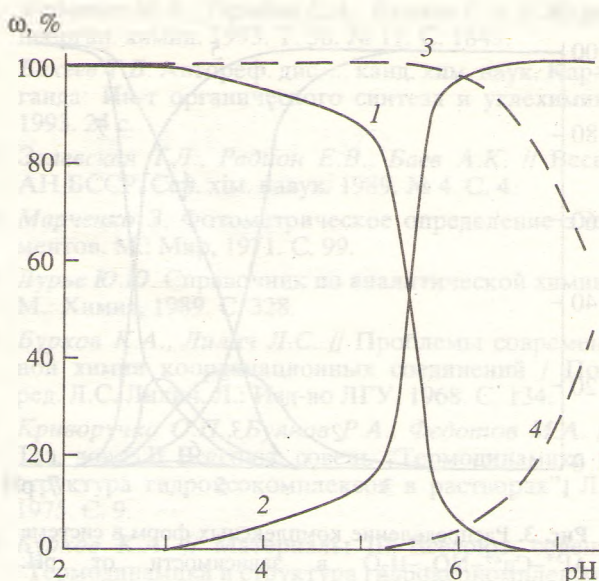
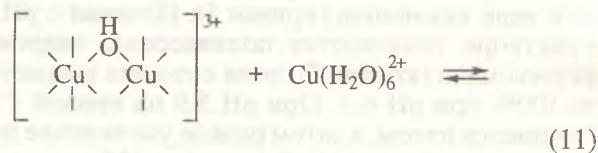
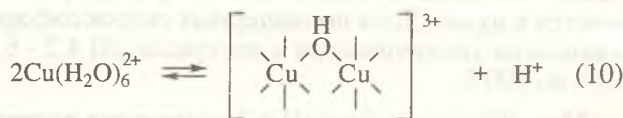


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от pH: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (1, 3), $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ (4), полиядерные формы (2) с учетом (1) и без учета полиядерного комплексобразования (3, 4).

Сравнение экспериментально полученных кривых распределения с идеализированными приводит к заключению, что полимерные формы меди образуются непосредственно из акваионов, так как даже в идеализированном случае доля моногидроксиформы (кривая 4) при pH полного осаждения гидроксида (таблица) составляет не более 5%. Таким образом, схема реакции гидролитической полимеризации для меди(II) может выглядеть следующим образом:



и т.д. Такая схема хорошо согласуется с данными [10], где основной формой димера меди(II) считается ион $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$ с одним гидроксомостиком между двумя атомами меди.

На рис. 3 представлены кривые распределения различных форм в системе $\text{Al}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$. Из диаграммы видно, что до значения pH 2.5

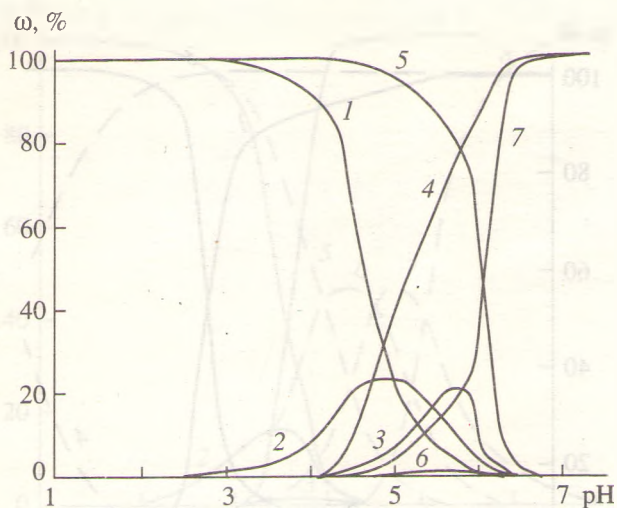


Рис. 3. Распределение комплексных форм в системе $\text{Al}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от pH: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (1), $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (2), $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ (3), полиядерные формы алюминия (4), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (5), $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ (6), полиядерные формы меди (7).

алюминий находится в растворе в виде акваионов (кривая 1). В интервале pH 2.5 - 4.2 акваионы переходят в моногидроксоформу (кривая 2). При достижении доли $\text{AlOH}^{2+} \sim 15\%$ (pH 4.2) начинают образовываться гомополиядерные гидроксокомплексы алюминия (кривая 4). Примерно с этого же значения pH формируется дигидроксоформа алюминия (кривая 3). Доля $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ достигает максимального значения при pH 4.9, затем концентрация его начинает уменьшаться. Доля $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ возрастает в интервале pH 4.2 - 5.7, после чего резко понижается и при pH 6.5 приближается к нулю. Доля полиядерных гидроксоформ алюминия увеличивается в интервале pH 4.2 - 6.5 от 0 до 100%.

Медь(II) до значения pH 4.2 находится в растворе в виде акваионов (кривая 5). Начиная с pH 4.2 в растворе появляются полиядерные гидроксоформы меди (кривая 7), доля которых возрастает до 100% при pH 6.5. При pH 5.9 на кривой 7 наблюдается излом, а затем резкое увеличение доли полиядерных гидроксоформ меди. Моногидроксокомплекс меди (кривая 6) существует в интервале pH 5.0 - 6.5, но его равновесное значение не превышает 2%.

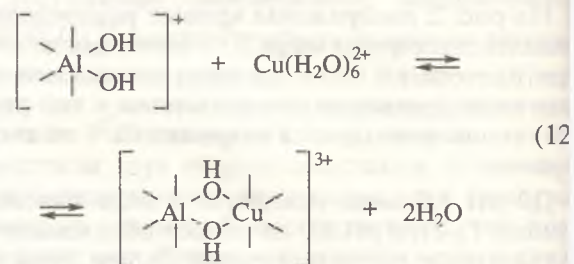
При сравнении диаграммы распределения форм алюминия и меди в системе $\text{Al}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ с диаграммами распределения их в индивидуальных растворах видно, что для алюминия значения pH начала образования полиядерных гидроксокомплексов практически совпадают, но в индивидуальном растворе их доля возрастает в большей

степени с увеличением pH. В связи с этим смещены вправо и кривые распределения моно- и дигидроксоформ Al. Доля $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ (кривая 3) достигает 20% при pH 5.7 в то время как в индивидуальном растворе доля этой формы не превышает 2% (рис. 1, кривая 3).

Диаграммы распределения форм меди в присутствии алюминия и в индивидуальном растворе показывают, что в первом случае полиядерные гидроксокомплексы меди начинают образовываться при больших значениях pH. Переход меди в полиядерные гидроксоформы заканчивается приблизительно при тех же значениях pH, что и в индивидуальном растворе.

И в системе $\text{Al}^{3+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, и в системе, содержащей два металла, образование полиядерных гидроксокомплексов алюминия начинается при достижении определенной концентрации моногидроксоформы $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (~15%). Ее концентрация мало изменяется при резком увеличении доли полиядерных гидроксоформ. Следовательно, комплекс $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ играет решающую роль в образовании полиядерных гидроксокомплексов на начальном этапе полимеризации согласно уравнению (7).

Доля полиядерных форм меди возрастает с появлением в растворе $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, а наибольшему увеличению доли полиядерных гидроксокомплексов меди соответствует резкое уменьшение доли дигидроксоформы алюминия. Исходя из этого можно заключить, что дигидроксокомплекс алюминия взаимодействует с акваионами меди с образованием гетероядерных гидроксокомплексов и играет определяющую роль во включении ионов Cu^{2+} в состав этих полимеров. Ионы Cu^{2+} в составе димеров обычно связываются одним гидроксомостиком, но в некоторых случаях могут связываться и двумя [10]. С учетом того, что алюминий в димерах всегда связывается при помощи двух гидроксомостиков [10], и четырехчленные циклы наиболее устойчивы [11], начальная стадия включения меди в состав гетероядерных гидроксополимеров может выглядеть следующим образом:



Общую схему процесса гидролиза Al^{3+} и Cu^{2+} при их совместном присутствии можно предста

следующим образом. В интервале pH 3.0 - 4.2 образуется моногидроксоформа алюминия, которая при достижении $\omega \approx 15\%$ начинает объединяться в димеры. В интервале pH 4.2 - 6.5 в растворе появляется дигидроксоформа алюминия, взаимодействующая с акваионами меди(II) с образованием гетероядерных гидроксокомплексов по уравнению (12). Одновременно, очевидно, происходит гидролиз полиядерных форм алюминия с образованием терминальных ОН-групп, к которым могут присоединяться моноядерные формы. Рост цепи продолжается до образования полиядерных частиц и выпадения осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баженов В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
2. *Федотов М.А., Криворучко О.П., Головин А.В., Буянов Р.А.* // Материалы III Всесоюз. совещ. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах". Л., 1983. С. 165.
3. *Федотов М.А., Тарабан Е.А., Буянов Р.А.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 11. С. 1849.
4. *Бакеев Т.Б.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Караганда: Ин-т органического синтеза и углекислотной химии, 1993. 24 с.
5. *Залевская Т.Л., Радион Е.В., Баев А.К.* // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 4. С. 4.
6. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 99.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 328.
8. *Бурков К.А., Лилич Л.С.* // Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. Л.С. Лилич. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. С. 134.
9. *Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах". Л., 1975. С. 9.
10. *Бурков К.А.* // Материалы III Всесоюз. совещ. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах". Л., 1983. С. 18.
11. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. С. 140.