

УДК 661.862.361.23:541.8

МАТВЕЕВИЧ В. А., НОВИКОВ Г. И., ШАФРАНСКИЙ В. Н.,
ДРОНДИНА Р. В., РОМАНОВ А. М., ВОЛОТНИН О. А.

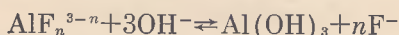
**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОГИДРОКСОФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Методами ИК спектроскопии и термогравиметрии исследован процесс образования гидроксофторидных комплексов алюминия в процессе очистки природных вод от фтора.

Показано, что при начальных соотношениях концентраций $c_{Al^{3+}} : c_F = 1 : 0,5$ и менее, которые обычно наблюдаются при сорбции ионов фтора на гидроксиде алюминия в процессе обесфторивания природных вод, происходит образование внешнесферных гидроксофторидных комплексов алюминия.

В литературе [1] известно, что в системе $AlCl_3 - NaF - H_2O$ образуются комплексные соединения алюминия с фтором от $[Al(H_2O)_5F]^{2+}$ до $[AlF_6]^{3-}$. Состав образующихся комплексных соединений зависит от концентрационных условий [2]. Тананаев И. В. и др. [3, 4] установили, что в разбавленных растворах образуются соединения типа $[Al(H_2O)_5F]^{2+}$ и $[Al(H_2O)_4F_2]^+$.

В присутствии OH^- -ионов происходит реакция обмена

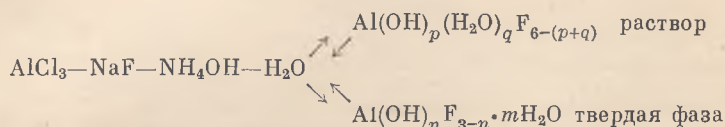


При pH 4,0 и температуре 60–70°C авторам [5] удалось получить гидроксофторид алюминия $Al(OH)F_2 \cdot 1,5H_2O$. На образование гидроксофторидных комплексов алюминия указано и в работах [6, 7].

Известно, что в комплексных соединениях алюминия(III) координационное число центрального атома равно 4 или 6, сообразно с этим количество лигандов не должно превышать число 6, а в случае мостиковых лигандов может быть и меньше 4 [8].

В процессе обесфторивания природных вод гидроксидом алюминия происходит образование алюмофторидных комплексов и их сорбция на гидроксиде алюминия. Мы ставили целью изучить природу комплексообразования в данной системе, что дает возможность оптимизировать процесс извлечения ионов фтора из природных вод.

При изменении соотношения исходных компонентов $AlCl_3 - NaF - NH_4OH - H_2O$ в осадок выпадает одно или смесь нескольких веществ, а в растворе в равновесии с твердой фазой находятся ионы согласно схеме:



Нами изучена реакционная способность системы $AlCl_3 - NaF - NH_4OH - H_2O$ при постоянном pH (6,45), постоянной концентрации ионов Al^{3+} ($c_{Al^{3+}} = 0,02$ моль/л) и меняющейся концентрации ионов фтора (от 0,01 до 0,06 моль/л). При этих условиях выпадал аморфный осадок, который отделяли от фильтрата. В дальнейшем исследовали как твердую, так и жидкую фазу.

В твердом состоянии получено пять продуктов при различных концентрациях ионов фтора и одинаковых условиях (pH 6,45 и температуре

Соотношение ионов Al^{3+} и F^- в твердых продуктах и в растворе

Продукт *	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>	<i>бг</i>	<i>вт</i>	<i>гт</i>	<i>дт</i>	<i>ет</i>
$c_{Al^{3+}} : c_{F^-} = 1 : n$	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
$Al^{3+} : F^- = 1 : n$	0,48	0,81	0,96	1,10	2,18	0,49	0,92	1,10	1,15	2,25

* $n=0,5, 1,0, 1,5$ и т. д.

25° С), они обозначены: *б*, *в*, *г*, *д* и *е* (табл. 1). Исходный гидроксид алюминия — продукт *а* получен аналогично. При тех же соотношениях ионов $c_{Al^{3+}} : c_{F^-}$, рН 6,45 и нагревании растворов в течение 1 ч при температуре 60–70° С получены продукты, обозначенные *ат*, *бт*, *вт*, *гт*, *дт* и *ет* (табл. 1).

Концентрацию несвязанного фтора в маточном растворе определяли потенциометрическим методом с использованием лантан-фторидного электрода ЭГ/VI и хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Количество связанных ионов фтора определяли по разности между исходной концентрацией и концентрацией несвязанных фторид-ионов (табл. 1).

Свойства всех полученных твердых продуктов изучены методами ИК спектроскопии и термогравиметрии. ИК спектры высушенных на воздухе продуктов получены на спектрофотометре UR-20 в интервале 400–3600 cm^{-1} . Применяли методику растирания образцов в вазелиновом масле. ИК спектры продуктов представлены на рис. 1, 2, а в табл. 2 приведены значения некоторых колебательных частот, найденных в спектрах, и дана их наиболее вероятная интерпретация.

Термогравиметрические (ТГ) исследования были выполнены на установке для комплексного термического анализа системы Паулик — Паулик — Эрдей со скоростью нагрева 5 град/мин и навесках $2 \cdot 10^{-4}$ кг в атмосфере воздуха. Одновременно проводили измерение и запись изменения температуры (Т), массы (ТГ) скорости изменения массы (ДТГ) и тепловых эффектов превращений (ДТА).

Термогравиграмы продуктов представлены на рис. 3, а в табл. 3 приведены значения основных термических эффектов и соответствующая им убыль массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, при повышении концентрации ионов F^- в составе продуктов происходят изменения, характеризующиеся соответствующими значениями частот валентных и деформационных колебаний $Al-F$, $Al-O$, $Al-OH$ и др. Наблюдается повышение интенсивности полос поглощения $\nu(Al-F)$ и уменьшение интенсивности валентных и деформационных полос поглощения исходного гидроксида алюминия.

Для краткости изложения нами рассматривается только возможность образования мономерных комплексов алюминия, однако не исключена возможность, что в выделенной смеси могут существовать и полимерные гидроксо соединения алюминия со фтором. Тем не менее упрощенный способ выражения в данном случае оправдан, так как задачей настоящей работы являлось определение количества ионов фтора, приходящихся на один ион Al^{3+} .

В области 410–420 cm^{-1} в спектрах продуктов наблюдается полоса поглощения, относящаяся к связи $Al-O$. По интенсивности данной полосы можно судить о количестве образовавшихся однофтористых и двухфтористых гидроксокомплексов в исследуемых смесях. Изменение ширины и смещение интенсивности широкой полосы поглощения в области 450–670 cm^{-1} , которая соответствует $\nu(Al-F)$, также подтверждает образование гидроксофторидных комплексов алюминия [9]. Постепенно широкая полоса поглощения октаэдров AlX_6 и тетраэдров AlX_4 комплексной структуры и $\nu(Al-O)$ переходит в более узкую полосу поглощения с максимумом при 600 cm^{-1} , которая по виду и положению в спектре, по

Основные частоты (см⁻¹), найденные в ИК спектрах алюминогидроксофторидных комплексов

Продукт	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}), \delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{Al} - \text{OH})$	$\delta(\text{Al} - \text{OH})$	$\delta_{as}(\text{Al} - \text{OH})$	$\frac{\nu(\text{Al} - \text{O})}{[\text{Al}(\text{OH})_2]}$	$\frac{\nu(\text{Al} - \text{O})}{\nu(\text{Al} - \text{F})}$	$\nu(\text{Al} - \text{F})$	$\frac{\nu(\text{Al} - \text{F})}{[\text{AlF}_6]^-}$
а	3600-3200 ш	1650 сл	4160 пл	1080 ср	980 ср	730 ср	665-530 ш		420 пл
б	3600-3200 ш	1650 сл	4155 пл	1030 ср	970 ср	729 ср	675-550 пл		420 сл
в	3600-3200 ш	1650 ср	4155 пл	1030 ср	970 ср	729 ср	675-550 ш		420 сл
г	3600-3200 ш	1650 ср	4155 ср	1025 ср	970 ср	729 ср	675-550 ш		420 сл
д	3600-3200 ш	1650 сл	4155 сл	1025 ср	970 ср	729 ср	650-550 ш		420 о. с.
е	3600-3200 ш	1650 сл	4155 сл	1025 сл	970 сл	729 ср	620-580 с		420 ср
ж	—	1650 пл	4155 пл	—	—	—	655 с	545 ср	420 с
з	3600-3200 ш	1650 ср	4155 ср	1070 с	975 ср	722 ср	630 ср 500 ср		420 пл
бз	3600-3200 ш	1645 сл	4155 сл	1025 ср	970 ср	726 ср	650-550 ш		420 сл
вз	3600-3200 ш	1645 ср	4155 с	—	970 сл	712 с	675-550 пл		420 сл
гз	3600-3200 ш	1645 ср	4150 с	—	970 сл	710 с	675-575 ш		420 сл
дз	3650-3400 ш	1650 ср	4150 ср	—	970 пл	715 ср	675-575 ш		420 сл
ез	3600-3400 ш	1650 сл	4160 ср	—	970 пл	710 ср	620-580 с		420 ср

Примечание: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — плечо, ш. — широкая.

Рис. 1. ИК спектры гидроксофторидных комплексов алюминия (*a-e*), полученных при 25° С. *ж* - AlF_3 . Звездочкой отмечены полосы поглощения вазелинового масла

Рис. 2. ИК спектры гидроксофторидных комплексов алюминия (*ат-ет*), полученных при 60-70° С. *ж* - AlF_3

Рис. 3. Дериватограммы гидроксофторидных комплексов алюминия (*a-e*) при 25 и (*ат-ет*) при 60-70° С (ДТА - дифференциальная термическая кривая; ДТГ - дифференциальная термogrавиметрическая кривая; ТГ - термогравиметрическая кривая)

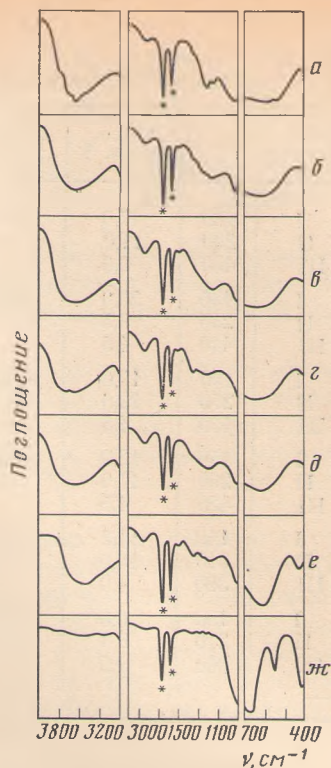


Рис. 1

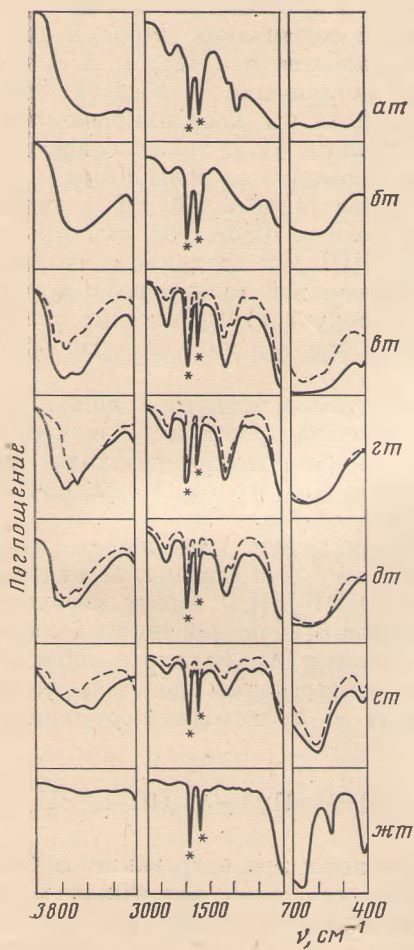


Рис. 2

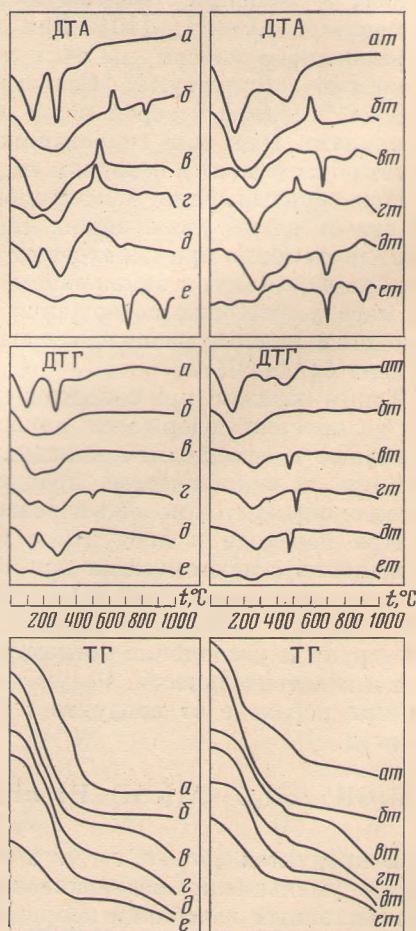


Рис. 3

Убыль массы продуктов в зависимости от температуры

Продукт	Номер эффекта *	t , °C	Убыль массы, %	Общая убыль массы, %	Продукт	Номер эффекта *	t , °C	Убыль массы, %	Общая убыль массы, %
<i>a</i>	I	130	17,0	34,0	<i>ат</i>	I	150	19,0	31,0
	II	290	11,0			II	300	3,5	
	III	430	6,0			III	460	8,5	
<i>б</i>	I	190	23,0	39,0	<i>бт</i>	I	170	22,0	39,0
	II	280	9,5			II	290	12,0	
	III	440	4,5			III	420	5,0	
<i>в</i>	I	190	19,0	35,5	<i>вт</i>	I	140	4,0	20,0
	II	270	12,0			II	270	11,0	
	III	420	4,5			III	400	5,0	
<i>г</i>	I	150	12,0	33,5	<i>гт</i>	I	160	6,0	26,0
	II	290	17,0			II	260	14,0	
	III	420	4,5			III	300	6,0	
<i>д</i>	I	140	11,5	33,5	<i>дт</i>	I	160	4,0	21,5
	II	310	18,0			II	280	12,5	
	III	380	4,0			III	400	5,0	
<i>е</i>	I	130	6,0	15,5	<i>ет</i>	I	130	4,0	14,5
	II	270	8,0			II	270	8,0	
	III	360	1,5			III	370	2,5	

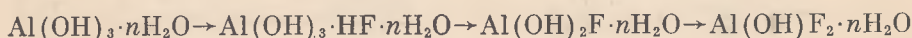
* Эндотермический эффект.

всей вероятности, относится к поглощению тетраэдров AlX_4 и $\nu(Al-F)$. Полосы поглощения с максимумами при 970 и 1030 cm^{-1} относятся к поглощению $\delta(Al-OH)$ [10]. При повышении содержания фтора в реакционной смеси максимумы этих полос понижаются и в чистом AlF_3 они полностью отсутствуют. Следовательно, поглощение в области 900–1100 cm^{-1} , полосы которой могут быть обусловлены координированными молекулами воды или гидроксильными группами [11], также свидетельствует об их замене в исходном гидроксиде алюминия на ионы фтора.

При сопоставлении максимумов этих полос (1030 и 970 cm^{-1}) видно, что относительное уменьшение максимума полосы 1030–1025 cm^{-1} происходит постепенно при переходе от чистого $Al(OH)_3$ к продукту *e*, что связано, по-видимому, с замещением координированной воды ионами фтора. По мере увеличения содержания фтора (продукт *e*) происходит также изменение максимума полосы поглощения и при 970 cm^{-1} , которая обусловлена $\delta(Al-OH)$.

Таким образом, при сопоставлении исследуемых продуктов, видно, что при увеличении содержания ионов фтора вначале происходят изменения, связанные с замещением координированной воды, затем происходят изменения и в количестве координированных OH^- -групп. По-видимому, в осадке образуется новое вещество $Al(OH)_2F \cdot nH_2O$.

При переходе к продукту *e* наблюдается резкое уменьшение полос поглощения с максимумами при 1030 и 970 cm^{-1} , что связано, по-видимому, с превращением $Al(OH)_2F \cdot nH_2O$ в $Al(OH)F_2 \cdot nH_2O$. Этому переходу, действительно, должны соответствовать уменьшение поглощения в области OH^- -групп и увеличение поглощения в области $\nu(Al-F)$, что и наблюдается в действительности. Результаты ИК спектроскопии свидетельствуют, что при переходе от продукта *a* к продукту *e* происходит постепенный переход:



В продуктах (*бт*, *вт*, *гт*, *дт* и *ет*), полученных при нагревании, наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний координированных молекул воды (рис. 2). Начиная с продукта *вт*, в котором соотношение $Al^{3+} : F^- = 1 : 0,92$, наблюда-

ется уменьшение интенсивности полос с максимумом при 970 см^{-1} , по сравнению с соответствующими полосами поглощения для продуктов, полученных при 25°С . Одновременно происходит более интенсивное изменение полос поглощения при 1155 и 1650 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям $\delta(\text{НОН})$ молекул воды. При нагревании продуктов (*вт*, *гт*, *дт* и *ет*) при 130°С интенсивность указанных полос уменьшается (рис. 2, пунктир).

Отсутствие полос поглощения при 1030 см^{-1} для продуктов *вт*, *гт*, *дт* и *ет*, а также резкое уменьшение интенсивности полосы при 970 см^{-1} указывают на различный механизм образования исследуемых продуктов в зависимости от температуры.

При сопоставлении ИК спектров указанных продуктов можно предположить, что при комнатной температуре происходит образование внешнесферных комплексов гидроксо соединений алюминия с фтором, которые по мере увеличения содержания ионов фтора, постепенно превращаются во внутрисферные, так как количество ОН^- -групп также постепенно уменьшается.

При увеличении температуры вероятность образования внутрисферных комплексов увеличивается и при достижении соотношения $\text{Al}^{3+}:\text{F}^- = 1:1$ образуются внутрисферные гидроксофторидные комплексы алюминия определенной структуры $\text{Al}(\text{ОН})_2\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом наблюдалось и изменение внешнего вида осадка. Начиная с продукта *вт*, осадки имеют кристаллическую структуру, по объему в два-три раза меньше, чем у ненагретых продуктов, легче фильтруются и быстрее осаждаются.

Термогравиметрические исследования полученных продуктов также указывают на изменение их состава и свойств в зависимости от соотношения $\text{Al}^{3+}:\text{F}^-$. Как видно из рис. 3 и табл. 3, при нагревании продуктов *a—e* до $510\text{—}540^\circ\text{С}$ проявляются несколько сложных эндотермических эффектов, в результате которых происходит отщепление кристаллизационной воды до $200\text{—}210^\circ\text{С}$ и конституционной воды в интервале температур $210\text{—}360^\circ\text{С}$, что связано с дегидратацией байерита и гидраргилита в осадке [8]. При дальнейшем увеличении температуры до $510\text{—}540^\circ\text{С}$ происходит отщепление оставшейся конституционной воды. При этой же температуре происходит выделение и фтористого водорода [12].

По мере увеличения содержания ионов фтора в продуктах (*б—e*) происходит изменение потери массы, рассчитанное из кривых ТГ (рис. 3, кривая ТГ) для каждого эндотермического эффекта. Потеря массы, связанная с первым эффектом, уменьшается постепенно от 23 до 6%. Потеря массы второго эффекта для продуктов *б—d* увеличивается постепенно, а для продукта *e* резко сокращается и доходит до 8%. Суммарная потеря массы для указанных эффектов тоже уменьшается закономерно с увеличением содержания ионов фтора в твердых продуктах.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением содержания ионов фтора (до продукта *d*) происходит постепенное замещение кристаллизационной воды, связанное с потерей массы для соответствующего эффекта. В результате их нагревания одновременно с выделением кристаллизационной воды, по-видимому, происходит превращение и в составе продуктов, связанное с замещением ОН^- -групп из $\text{Al}(\text{ОН})_3$ (растет потеря массы, связанная с отщеплением конституционной воды).

При сопоставлении полученных величин потери массы, найденных из ТГ-кривых, с вычисленными данными, можно предположить, что при соотношении $\text{Al}^{3+}:\text{F}^- = 1:1$ и более образуются внешнесферные гидроксофторидные комплексы алюминия типа $\text{Al}(\text{ОН})_3\cdot n\text{HF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые в результате нагревания превращаются в $\text{Al}(\text{ОН})_2\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем увеличении соотношения $\text{F}^-:\text{Al}^{3+}$ до $2:1$ (продукт *e*) происходит образование другого вещества, по всей вероятности, $\text{Al}(\text{ОН})\text{F}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. увеличивается вероятность образования внутрисферных гидроксофторидных комплексов алюминия, что согласуется и с данными ИК спектроскопии.

При анализе дериватограмм продуктов *бт*, *вт*, *гт*, *дт* и *ет* (рис. 3 и табл. 3) видно, что до температуры $460\text{—}510^\circ\text{С}$ для них тоже характерно

проявление трех эффектов. Для первых двух эффектов, как и в случае ненагретых продуктов, наблюдается закономерное изменение потери массы при увеличении концентрации ионов фтора.

Как видно из табл. 3, для продуктов *вт*, *гт* и *дт* первый эффект, связанный с отщеплением координированной воды, намного меньше, чем второй, который связан с отщеплением конституционной воды. Можно предположить, что в продуктах в основном содержится вещество состава $Al(OH)_2F \cdot nH_2O$. По мере увеличения содержания ионов фтора количество указанного вещества увеличивается и соответственно растет потеря массы для второго эффекта. При достижении соотношения $Al^{3+} : F^- = 1 : 2,25$ (продукт *е*) в продукте присутствует в основном вещество другого состава $Al(OH)F_2 \cdot nH_2O$.

Так как в продукте *ет* уменьшается количество OH^- -групп по сравнению с продуктом *гт*, на термограмме наблюдается уменьшение потери массы второго эффекта.

При сопоставлении термограмм ненагретых продуктов (*в* — *е*) с соответствующими термограммами нагретых (*вт* — *ет*) видно, что как при увеличении концентрации ионов фтора в твердых продуктах, так и при повышении температуры их получения увеличивается вероятность образования внутрисферных комплексов гидроксофторида алюминия.

Таким образом, нами показано, что при начальных соотношениях концентраций $c_{Al^{3+}} : c_F = 1 : 0,5$ и менее, которые обычно наблюдаются при сорбции ионов фтора на гидроксиде алюминия в процессе обесфторивания природных вод, происходит образование внешнесферных гидроксофторидных комплексов алюминия. В более концентрированных растворах, как видно из полученных данных, а также из данных [5], образуются внутрисферные гидроксофторидные комплексы алюминия.

Литература

1. Клейнер К. Е. Ж. общ. химии, 1950, т. 20, № 10, с. 1747.
2. Буслаев Ю. А., Петросянц С. П. Коорд. химия, 1979, т. 5, № 2, с. 163.
3. Тананаев И. В., Виноградова А. Д. Ж. неорган. химии, 1957, т. 2, № 10, с. 2455.
4. Савченко Г. С., Тананаев И. В. Ж. общ. химии, 1951, т. 21, с. 2235.
5. Каторина О. В., Масалович В. М., Коробицын А. С. и др. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 8, с. 2281.
6. Коробицын А. С., Шапарова Г. Н., Каторина О. Н. и др. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 10, с. 2350.
7. Sgarke A. N., Wilson D. J. Separ. Sci., 1975, v. 10, № 4, p. 417.
8. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А. и др. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, № 7, с. 1798.
9. Sengupta A. K., Sew K. Ind. J. Chem., 1979, v. 17A, № 1, p. 107.
10. Nicolescu A. V., Hurich Yasser, Nicolescu A. Rev. chim., 1980, v. 31, № 10, p. 976.
11. Иванов-Эмин Б. Н., Мельядо Кампос В., Зайцев Б. Е. и др. Ж. неорган. химии, 1973, т. 18, № 11, с. 2942.
12. Москвитин В. И., Ушаков Д. И. Изв. высш. уч. завед. СССР, Цветная металлургия, 1977, № 5, с. 87.

Институт прикладной физики
АН МССР

Поступила в редакцию
27.III.1984