

УДК 541.49:546.492:546.562

**А. Е. Соколовский**

Белорусский государственный технологический университет

**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
В СИСТЕМЕ  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$** 

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$  при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении  $Al^{3+} : Cu^{2+} = 1 : 1$ , ионной силе 0,3 моль/л ( $NaNO_3$ ), температуре  $(25 \pm 0,1)^\circ C$  в интервале значений pH от 2,1 до 4,3. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Al (III) и Cu (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Al (III) образуют гомополиядерные гидроксокомплексы, а гетерополиядерных гидроксокомплексов Al (III) и Cu (II) не обнаружено. Проведенные исследования могут быть использованы при разработке технологии очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** алюминий, медь, потенциометрия, диализ, гидроксокомплексы.

**A. E. Sakalouski**

Belarusian State Technological University

**THE HYDROCOMPLEXATION IN THE SYSTEM  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$** 

The hydrolysis processes in the system  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$  have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experimental data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0.01 mol/l, molar ratio  $Al^{3+} : Cu^{2+} = 1 : 1$ , ionic strength – 0.3 mol/l ( $NaNO_3$ ), temperature –  $(25 \pm 0,1)^\circ C$ , pH-range – 2.1–4.3. The distribution of different Al (III) and Cu (II) forms upon pH value has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Cu (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes. The carried out researches can be used at development of technology of sewage treatment.

**Key words:** aluminum, copper, potentiometry, dialysis, hydrocomplexes.

**Введение.** При гидролизе ионов  $Al^{3+}$  происходит образование полиядерных гидроксокомплексов, а в системах  $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Cr^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$  образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерные гидроксокомплексы с ионами ртути (II) и цинка (II) [4, 6] и не вступает во взаимодействие с ионами кадмия (II), марганца (II), свинца (II) и кобальта (II) [4, 5, 7, 8]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов  $Al^{3+}$  с ионами  $Cu^{2+}$  проводилось только методом потенциометрического титрования [9], поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ .

Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

**Основная часть.** В работе использовали растворы нитратов алюминия (III) и меди (II), полученные растворением нитратов алюминия (III) и меди (II) в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводили на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и меди (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к такой же аликвоте раствора добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона  $Al^{3+}$  и проводили обратное титрование солью меди (II) в присутствии того же индикатора [10]. По результатам титрования определяли концентрацию  $Cu^{2+}$ . Концентрацию иона  $Al^{3+}$  рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением  $OH / \Sigma Me$  готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и меди (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество  $NaOH$ , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения  $OH / \Sigma Me$ , и количество  $NaNO_3$ , требуемое для

поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора КОН и 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$ . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение  $\text{OH} / \Sigma\text{Me}$  обозначали знаком «-», если количество основания превышало суммарное количество металлов, - знаком «+». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут. Этого времени достаточно для установления равновесия [1–2].

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение  $\text{Al}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$ ; ионная сила – 0,3 моль/л ( $\text{NaNO}_3$ ); температура –  $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении  $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 1,25$  в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

Кривая титрования раствора  $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$  (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале  $\text{pH} = 1,0 - 2,5$  отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм алюминия (III) и меди (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении  $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$  соответствует нейтрализации алюминия (III). Следующий происходит при отношении  $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$ . Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов меди (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

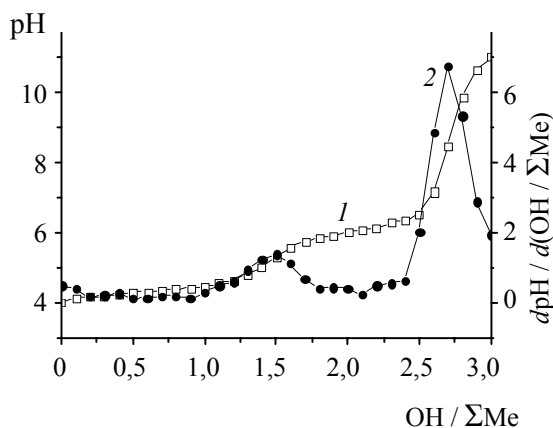


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы  $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Таким образом, результаты потенциометрического титрования не позволяют однозначно установить возможность гетерополиядерного гидроксокомплексообразования.

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения pH растворов и коэффициенты диализа ( $d$ ), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}},$$

где  $c_{\text{ф}}$  и  $c_{\text{р}}$  – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении  $\text{OH} / \Sigma\text{Me} \geq 0$  начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов алюминия (III).

#### Коэффициенты диализа Al (III) и Cu (II) в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

OH / ΣMe	pH	$d(\text{Al}^{3+})$	$d(\text{Cu}^{2+})$
-1,0	2,18	1,0	1,0
-0,5	2,6	1,0	1,0
0	3,66	0,91	1,0
0,25	3,72	0,86	1,0
0,5	3,8	0,79	1,0
0,75	3,82	0,70	1,0
1,0	3,87	0,62	1,0
1,25	3,95	0,48	1,0
1,75	4,1	0,29	1,0
2,0	4,28	0,25	1,0

Коэффициенты диализа меди (II) равны 1. По результатам, полученным в настоящей работе, полиядерные комплексы алюминия (III) в системе  $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  образуются уже при  $\text{pH} \geq 3,6$ .

Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Молярные концентрации моноядерных ( $c_{\text{м}}$ ) и полиядерных ( $c_{\text{п}}$ ) форм рассчитывали по уравнению [3]:

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}},$$

где  $d$  – коэффициент диализа;  $c_{\text{м}} + c_{\text{п}} = 0,01$  моль/л.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе  $\omega$ . Поскольку  $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$ , то доля полиядерных форм в растворе равна

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

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была вычислена молярная доля полиядерных гидроксокомплексов ( $\omega_n$ ) алюминия (III) и меди (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов алюминия (III) и меди (II), для которого использовались константы гидролиза [11, 12]:  $pK_1 = 4,0$ ;  $pK_2 = 5,7$  для алюминия (III) и  $pK_1 = 9,4$ ;  $pK_2 = 9,6$  для меди (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов меди (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм алюминия (III). При увеличении отношения  $OH/\Sigma Me$  происходит постепенное снижение доли аквакомплексов алюминия (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$  при гидролизе образуются только полиядерные комплексы алюминия (III), а ионы  $Cu^{2+}$  в реакцию с полиядерными комплексами алюминия (III) не вступают и гетерополиядерных гидроксокомплексов не образуют. Таким образом, в рамках одной методики изучено шесть систем, включающих ионы алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы  $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [5],  $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- -$

$H_2O$ ,  $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [4],  $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [6],  $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [7]  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [8] и система  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ , описанная в данной работе. В двух из них:  $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  установлено образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В четырех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III).

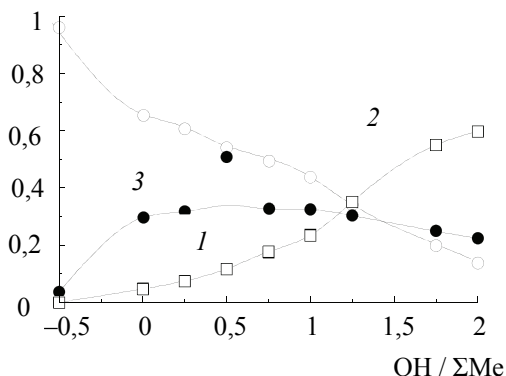


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ :  
1 —  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ; 2 — полиядерные комплексы  $Al^{3+}$ ;  
3 —  $AlOH(H_2O)_5^{2+}$

**Закключение.** Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе  $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$  образуются полиядерные гидроксокомплексы алюминия (III), а гетерополиядерные гидроксокомплексы не образуются.

### Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) // Весці акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 9–14.
2. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе  $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$  // Весці акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–8.
3. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах  $(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$  и  $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$  // ЖНХ. 1995. Т. 40, вып. 6. С. 1037–1041.
4. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Исследование процесса гидроксокомплексообразования в системах  $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$  // ЖПХ. 2009. Т. 82, вып. 1. С. 165–167.
5. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах  $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$  // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 14–16.
6. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе  $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 115–117.
7. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе  $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$  // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2011. № 3. С. 34–36.
8. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2012. № 3. С. 84–86.
9. Радион Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Институт химии неводных растворов. Иваново, 1990. 20 с.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 264 с.
11. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука і тэхніка, 1978. 223 с.
12. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

### References

1. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Baev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation of aluminum (III) with ferrum (III). *Vestsi academii navuk Belarusi* [Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus], Chemical series, 1994, no. 3, pp. 9–14 (In Russian).
2. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Baev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation in the Al (III) – Cr (III) –  $\text{NO}_3^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system. *Vestsi academii navuk Belarusi* [Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus], Chemical series, 1994, no. 4, pp. 5–8 (In Russian).
3. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. The scheme of heteronuclear hydroxo-complex formation in (III) – Cr (III) –  $\text{NO}_3^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  and Fe (III) – Al (III) –  $\text{NO}_3^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1995, vol. 40, no. 6, pp. 1037–1041 (In Russian).
4. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Investigation of the process of hydroxo-complex formation in  $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  systems. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2009, vol. 82, no. 1, pp. 165–167 (In Russian).
5. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydro-complex formation in  $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  systems. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2008, issue XVI, pp. 14–16 (In Russian).
6. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydrocomplex formation in the  $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  system. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2010, issue XVIII, pp. 115–117 (In Russian).
7. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydro-complex formation in the  $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  system // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2011, no. 3, pp. 34–36 (In Russian).
8. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydrocomplex formation in the  $\text{Al}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  system // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2012, no. 3, pp. 84–86 (In Russian).
9. Radion E. V. *Geteroyadernye gidroksokompleksy alyuminiya (III) i 3d-metallov: Avtoref. dis. cand. khim. nauk* [Heteronuclear hydroxocomplexes of Aluminum (III) and 3d-metals: Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Ivanovo, 1990. 20 p.
10. Shwartsenbakh G., Flaschka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 264 p.
11. Davydov Yu. P. *Sostoyaniye radionuklidov v rastvore* [The state of radionuclides in solutions]. Minsk, Navuka i tehnik Publ., 1978. 223 p.
12. Lurie Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p.

### Информация об авторе

**Соколовский Александр Евгеньевич** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vecfmme@tut.by

### Information about the author

**Sakalouski Aliaksandr Evgenievich** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk). E-mail vecfmme@tut.by

Поступила 11.10.2017