

УДК 542.938+546.623+546.813+541.49+546.655

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ
В СИСТЕМЕ $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$

© 2000 г. М. Н. Копылович, А. М. Кириллов, А. К. Баев, А. А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

На основании потенциометрического титрования раствора, содержащего катионы Al^{3+} и Cu^{2+} , получена зависимость значений рН и $[OH^-]/[M^{n+}]$, соответствующих скачкам на кривых рН-метрического титрования, от процентного содержания катионов алюминия и меди при общей концентрации ионов металлов 0.01 моль/л. Показано, что наиболее устойчивые гетероядерные гидроксокомплексы образуются в растворе, содержащем 40%¹ Al^{3+} и 60% Cu^{2+} .

Диаграммы распределения различных ионов в нитратных растворах алюминия(III), меди(II) и в системе $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ при суммарной концентрации ионов металлов 0.01 моль/л рассматривались нами ранее [1]. В работе [2] показано, что ионы Al^{3+} и Cu^{2+} при величинах рН, предшествующих образованию гидроксидных осадков, могут существовать в водных растворах в виде растворенных полиядерных гидроксокомплексов. В работе [3] методами потенциометрического титрования, химического и дифференциального термического анализом, а также ИК-спектроскопии в интервале рН 4.5–9.8 доказано существование в системе $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ с соотношением $[Al^{3+}] : [Cu^{2+}] = 1 : 1$ (при концентрации ионов металлов 5×10^{-2} , 0.1 и 1 моль-экв/л) гетерополиядерного гидроксокомплекса состава $Al_2Cu_3(OH)_{12} \cdot 4H_2O$. Однако система $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ при различных соотношениях $[Al^{3+}] : [Cu^{2+}]$ ранее не изучалась.

Цель настоящей работы – исследование указанной системы методом потенциометрического титрования и получение зависимости значений рН и $[OH^-] : [M^{n+}]$, соответствующих скачкам титрования, от соотношения $[Al^{3+}] : [Cu^{2+}]$.

Известно, что точки эквивалентности на кривых титрования отвечают критическим точкам, отделяющим одну область устойчивого поведения системы от другой подобной области. По пикам на дифференциальной кривой рН-метрического титрования можно выделить интервалы значений рН, в которых образуются однотипные комплексы. Откладывая по оси ординат значения рН и $[OH^-] : [M^{n+}]$, соответствующие указанным критическим точкам, а по оси абсцисс – состав си-

стемы, получаем диаграмму распределения различных комплексных форм в рассматриваемой системе. Данная диаграмма позволяет выявить области рН, в которых доминируют гетероядерные гидроксокомплексы в растворе, а также определить величину соотношения $[OH^-] : [M^{n+}]$ для гидроксокомплексов при различном значении соотношения $[Al^{3+}] : [Cu^{2+}]$ в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрическое титрование проводили с помощью рН-метра марки рН-150; погрешность измерения составляла 0.05 ед. рН. В качестве измерительного использовали стеклянный электрод марки ЭСЛ-15-11, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М4. Исходная концентрация ионов металлов составляла 0.01 моль/л в 0.01 М HNO_3 . Содержание катионов Al^{3+} и Cu^{2+} изменяли в интервале от 0% Cu , 100% Al по 100% Cu , 0% Al через каждые 10%, в области экстремумов на кривых распределения шаг уменьшали до 5%. Ионную силу поддерживали равной 0.5 ($NaNO_3$), температуру – $25 \pm 0.1^\circ C$.

Измерения выполняли следующим образом. Исходные реактивы и химическую посуду выдерживали в термостате до постоянной температуры. При постоянном перемешивании в термостатируемую ячейку к исходному раствору нитратов Al^{3+} и (или) Cu^{2+} в 0.1 М HNO_3 с суммарной концентрацией катионов металлов 0.1 моль/л добавляли 1 М раствор $NaNO_3$ и воду в количестве, необходимом для поддержания постоянной ионной силы. Затем из бюретки с ценой деления 0.02 мл вводили 0.2 М раствор $NaOH$. Величину рН измеряли, когда изменение его значения составляло < 0.01 ед. рН/мин. Для получения сопоставимых результатов и упрощения интерпретации кривых

¹ Здесь и далее имеются в виду мольные проценты.

титрования добавляемый объем NaOH переводили в мольное соотношение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$. Количество молей ионов металлов $\nu_{\text{M}} = V_{\text{исх}}c_{\text{M}}$, а количество молей прибавляемой щелочи $\nu_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}}$, где V_{NaOH} – объем щелочи, добавляемой в измерительную ячейку в процессе титрования, $V_{\text{исх}}$ – объем исходного раствора с катионами металлов, приливаемого в ячейку. Подставляя экспериментальные данные, указанное мольное соотношение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}] &= (V_{\text{исх}}c_{\text{M}})/(V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}}) = \\ &= (25 \times 0.01)/(V_{\text{NaOH}} \times 0.2). \end{aligned}$$

При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное соотношение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ обозначали знаком “минус”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При потенциометрических измерениях за время титрования система могла не прийти в состояние равновесия, поэтому, прежде чем обсуждать полученные кривые титрования системы $\text{Al}^{3+}\text{--Cu}^{2+}\text{--NO}_3\text{--H}_2\text{O}$, следует выяснить, насколько адекватно отражают эти кривые состояние системы в равновесии. На рис. 1а изображены интегральная (кривая 1) и дифференциальная (кривая 2) кривые титрования системы 100% $\text{Al}^{3+}\text{--}0\%$ Cu^{2+} раствором 0.2 М NaOH, а также значения pH этой системы через 7 сут, по данным [1] (кривая 3). Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что они подобны по общему виду и по абсолютным значениям pH. Это позволяет сделать вывод, что кривая потенциометрического титрования адекватно отражает состояние системы в зависимости от значений pH и соотношения $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ не только в первые минуты после прибавления щелочи, но и в состоянии равновесия. Сравнив подобным образом кривые 1 и 3 на рис. 1б и 1в, можно прийти к аналогичному заключению для систем 0% $\text{Al}^{3+}\text{--}100\%$ Cu^{2+} и 50% $\text{Al}^{3+}\text{--}50\%$ Cu^{2+} . Таким образом, по кривым титрования изученных систем с большой долей вероятности можно делать выводы о равновесном поведении рассматриваемых ионов металлов в водных растворах.

На основании данных потенциометрического титрования построены кривые титрования в интегральной и дифференциальной формах для всех исследованных систем, при этом на оси x нанесены значения соотношения $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$, по левой оси y – соответствующие значения pH, а по правой – величина $[\Delta\text{pH}] : [\Delta V]$. Рассмотрим кривые титрования в растворе, содержащем 100% Al^{3+} (рис. 1а) и 100% Cu^{2+} (рис. 1б), и сравним их с полученными аналогично кривыми для раствора, содержащего 50% Al^{3+} и 50% Cu^{2+} (рис. 1в).

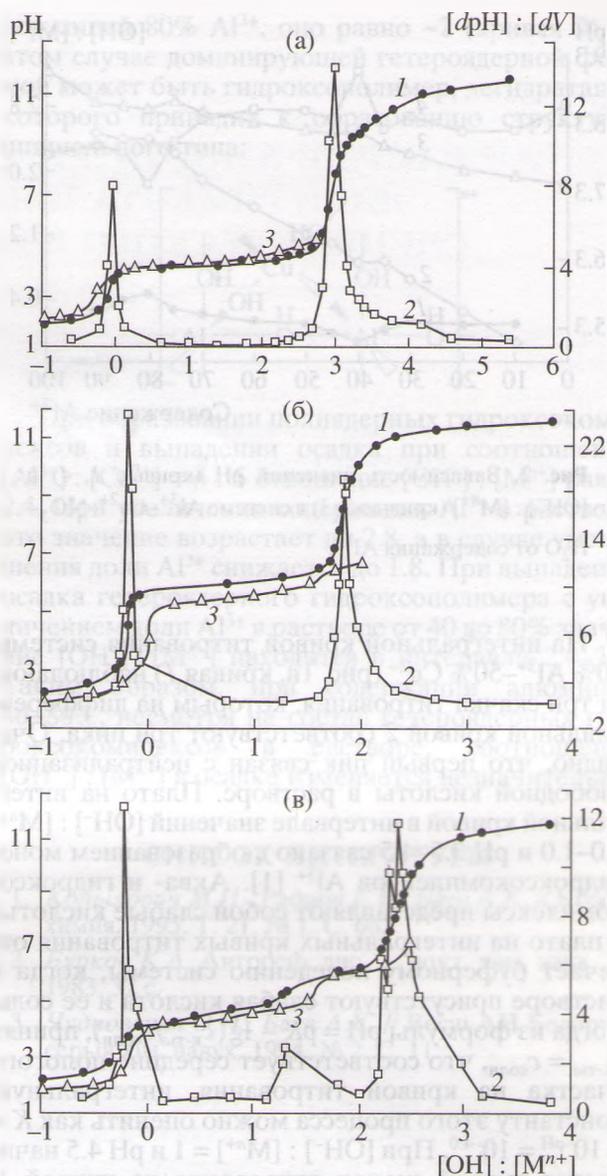


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования нитратных растворов 100% $\text{Al}^{3+}\text{--}0\%$ Cu^{2+} (а), 0% $\text{Al}^{3+}\text{--}100\%$ Cu^{2+} (б), 50% $\text{Al}^{3+}\text{--}50\%$ Cu^{2+} (в): интегральная (1), дифференциальная (2); интегральная через 7 сут (3).

В случае титрования системы 100% $\text{Al}^{3+}\text{--}0\%$ Cu^{2+} (рис. 1а) на интегральной кривой 1 наблюдаются два скачка титрования: первый (при $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}] = 0$) соответствует нейтрализации свободной HNO_3 , второй – образованию новой фазы гидроксида алюминия. Этим скачкам на дифференциальной кривой 2 отвечают характерные пики, при этом второй точке эквивалентности соответствует значение pH 7.85. Кривая титрования нитратного раствора Cu^{2+} (рис. 1б) имеет подобный вид, причем второй точке эквивалентности отвечает pH 8.6, а осаждение гидроксида меди наблюдается начиная с pH 6.5.

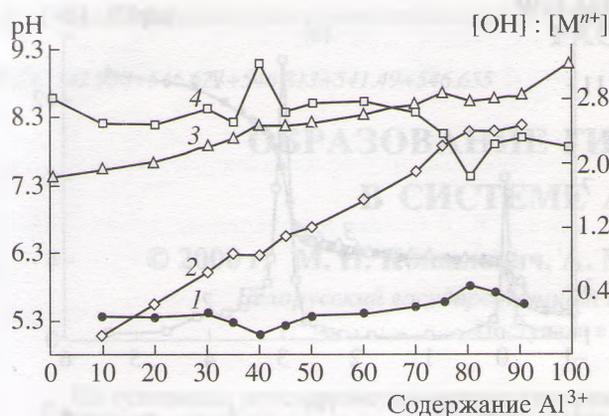


Рис. 2. Зависимость значений pH (кривые 1, 4) и $[OH^-] : [M^{n+}]$ (кривые 2, 3) в системе $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ от содержания Al^{3+} .

На интегральной кривой титрования системы $50\% Al^{3+}-50\% Cu^{2+}$ (рис. 1в, кривая 1) наблюдаются три скачка титрования, которым на дифференциальной кривой 2 соответствуют три пика. Очевидно, что первый пик связан с нейтрализацией свободной кислоты в растворе. Плато на интегральной кривой в интервале значений $[OH^-] : [M^{n+}]$ 0.0–1.0 и pH 3.5–4.5 связано с образованием моногидроксикомплексов Al^{3+} [1]. Аква- и гидроксикомплексы представляют собой слабые кислоты, а плато на интегральных кривых титрования отвечает буферному поведению системы, когда в растворе присутствуют слабая кислота и ее соль. Тогда из формулы $pH = pK - \lg(c_{к-ты}/c_{соли})$, приняв $c_{к-ты} = c_{соли}$, что соответствует середине пологого участка на кривой титрования, интегральную константу этого процесса можно оценить как $K = 10^{-pH} = 10^{-4.0}$. При $[OH^-] : [M^{n+}] = 1$ и pH 4.5 начинается второй скачок титрования на кривой 1, которому соответствует второй пик на кривой 2 с максимумом при $[OH^-] : [M^{n+}] = 1.2$ и pH 5.0. Согласно [3], при pH 4.5–9.8 в этих условиях образуется гетероядерный гидроксикомплекс состава $Al_2Cu_3(OH)_{12} \cdot 4H_2O$, соотношение $[OH^-] : [M^{n+}]$ в этом случае равно 12.5, что соответствует значению $[OH^-] : [M^{n+}]$ на втором скачке титрования. По данным [1], образование гетероядерных комплексных частиц начинается со стадии образования димеров $[Al(OH)_2Cu]^{3+}$. Отношение $[OH^-] : [M^{n+}]$ в таких гетероядерных димерах равно 1; это соответствует началу второго скачка на кривой 1. Таким образом, второй скачок на кривой титрования системы $50\% Al^{3+}-50\% Cu^{2+}$ можно связать с образованием гетероядерного гидроксикомплекса алюминия-меди. Оценка суммарной константы гидролиза дает величину 10^{-6} .

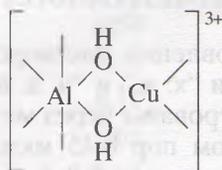
Кривые титрования всех растворов, содержащих ионы Al^{3+} и Cu^{2+} в различных соотношениях,

подобны приведенным кривым титрования системы $50\% Al^{3+}-50\% Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$. Следовательно, во всех случаях второй скачок титрования можно связать с образованием в растворе гетероядерного гидроксикомплекса. Тогда плато в области pH 5.5–6.5 на интегральной кривой 1 на рис. 1в соответствует гидролизу образовавшегося в растворе гетероядерного гидроксикомплекса. Третий скачок титрования на кривой 2 (рис. 1в) наблюдается при соотношении $[OH^-] : [M^{n+}] \approx 2.4$ и связан с образованием новой фазы и выпадением гидроксидного осадка. Значения соотношения $[OH^-] : [M^{n+}]$ в области второго пика на дифференциальных кривых для систем, содержащих $100\% Al^{3+}$ (кривая 2, рис. 1а) и $100\% Cu^{2+}$ (кривая 2, рис. 1б), равны 3 и 1.9 соответственно. Таким образом, можно предположить, что гидроксидный осадок является не смесью двух гидроксидов, а гетероядерным гидроксополимером. При этом образование однородного осадка протекает при более высоких значениях pH по сравнению с системой, содержащей $100\% Cu^{2+}$, и при более низких значениях pH по сравнению с раствором, содержащим $100\% Al^{3+}$.

Для построения диаграммы распределения различных форм в системе $Al^{3+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ (рис. 2) выбраны точки эквивалентности, соответствующие образованию гетероядерных гидроксикомплексов (второй пик) и гидроксидного осадка (третий пик). При этом скачки на кривой потенциометрического титрования, отвечающие нейтрализации свободной HNO_3 , и другие незначительные пики на дифференциальных кривых титрования мы не рассматривали, поскольку основное внимание было сосредоточено на определении областей устойчивого существования гидроксикомплексов в растворе. Область, заключенная между кривыми 1 и 4 (рис. 2), характеризует интервал значений pH, в котором наблюдается существование гетероядерных гидроксикомплексов алюминия и меди. Кривые 2 и 3 характеризуют отношение количества гидроксогрупп, введенных в систему, к количеству ионов металлов в этих гидроксикомплексах.

Как видно из рис. 2, при составе растворов $40\% Al^{3+}-60\% Cu^{2+}$ область существования гетероядерного гидроксикомплекса смещается в кислую сторону (кривая 1), чему соответствует максимум на кривой 4. Следовательно, образование новой фазы термодинамически заторможено, что может быть связано с образованием в растворе устойчивых гидроксикомплексов. В интервале $50-70\% Al^{3+}$ область pH существования в растворе гетероядерных гидроксикомплексов практически не изменяется при увеличении соотношения $[OH^-] : [M^{n+}]$, что соответствует большей степени гидролиза входящих в состав гетероядерного гидроксикомплекса катионов металлов. При составе

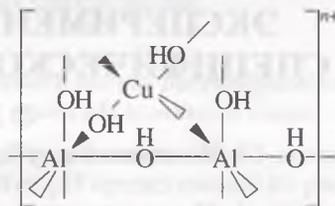
системы 80% Al^{3+} –20% Cu^{2+} область pH существования в растворе гетероядерного гидроксокомплекса резко сужается. Сравнение кривых 1 и 4 показывает, что эти зависимости антибатны, т.е. чем устойчивее гетероядерный гидроксокомплекс в растворе, тем при меньших значениях pH он начинает образовываться и тем при больших значениях pH он переходит в состав твердой фазы. Отношение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ в гетероядерных гидроксокомплексах на стадии образования их в растворе изменяется от ≈ 0.3 для системы с максимальным содержанием Cu^{2+} в растворе до ≈ 2.4 , когда доля Al^{3+} в растворе наибольшая. В системе 40% Al^{3+} –60% Cu^{2+} при самой широкой области pH существования гетероядерных гидроксокомплексов значение отношения $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ равно 1. Это свидетельствует о том, что доминирующей формой в данных условиях является димерный комплекс, имеющий, вероятно, следующее строение:



Эти выводы хорошо согласуются с диаграммами распределения различных комплексных форм в системах Al^{3+} – NO_3^- – H_2O , Cu^{2+} – NO_3^- – H_2O , Al^{3+} – Cu^{2+} – NO_3^- – H_2O , полученными ранее [1].

В системах с содержанием в растворах алюминия от 40 до 70% наблюдается увеличение соотношения $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$, и уже в системе, со-

держащей 80% Al^{3+} , оно равно ~ 2 (кривая 2). В этом случае доминирующей гетероядерной формой может быть гидроксополимер, дегидратация которого приводит к образованию структуры шпинельного типа:



При образовании полиядерных гидроксокомплексов и выпадении осадка при соотношении $[\text{Al}^{3+}] : [\text{Cu}^{2+}] = 4 : 6$ отношение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ равно 2.4. При увеличении содержания Al^{3+} в растворе это значение возрастает до 2.8, а в случае уменьшения доли Al^{3+} снижается до 1.8. При выпадении осадка гетероядерного гидроксополимера с увеличением доли Al^{3+} в растворе от 40 до 80% значение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ находится в интервале 2.4–2.6. Таким образом, при содержании алюминия 40–80%, несмотря на состав гетероядерных гидроксокомплексов в растворе, соотношение $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{n+}]$ в осадке изменяется незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 1. С. 66.
2. Бурков К.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л., 1983. 32 с.
3. Чудновская О.Н., Баев А.К. // Весці АН Беларусі, серыя хім. навук. 1994. № 2. С. 11.