

УДК 541.49:547.476.3

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ(III) С D-ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

*В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, Ю.И. Сальников, С.Г. Безрядин,  
В.Э. Семенов, Г.А. Шамов*

### Аннотация

Методом рН-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием изучено комплексообразование в системе алюминий(III) – d-винная кислота. Обнаружено образование тетраядерных частиц.

**Ключевые слова:** комплексообразование, d-тарtrato алюминия(III), математическое моделирование.

### Введение

До настоящего времени образование полиядерных оксикислотных комплексов элементов IIIа группы мало изучено. Немногочисленные литературные данные отрывочны и противоречивы. Равновесия в растворах, содержащих эти катионы, характеризуются, как правило, образованием сложных гидроксо- и полиядерных форм комплексов. Дополнительным фактором, осложняющим исследование комплексообразования, является кинетическая инертность гидроксо- и полиядерных комплексов. Практически отсутствуют сведения о структуре полиядерных оксикислотных комплексов алюминия и его аналогов. Все это показывает, что исследование термодинамических и структурных особенностей комплексообразования алюминия(III) с оксикислотами имеет теоретический интерес. Ранее [1] равновесия в тарtratoных растворах изучали в ограниченном диапазоне рН 2–6 на фоне 0.6 моль/л NaCl. При этом были найдены моно- и биядерные частицы.

### 1. Методика эксперимента

В статье использованы следующие обозначения: винная кислота – лиганд –  $H_4T$ ,  $dH_4T$  – d-винная кислота, общая концентрация  $Al^{3+}$  –  $V_{Al}$ , лиганда  $H_nT^{k-}$  –  $C_{H_nT}$ . Изучение системы  $Al^{3+}$  –  $dH_4T$  проводили методом рН-метрического титрования при температуре 25 °С (с точностью 0.1 °С). Для защиты от влияния диоксида углерода через растворы при титровании пропускали непрерывный ток аргона. По данным кислотно-основного титрования рассчитывали функцию Бьеррума  $\bar{n}$ , которая означает среднюю степень оттитрованности лиганда. При титровании растворов с соотношением  $V_{Al} : C_{H_4T}$  1 : 1 использовали особую методику. В этом случае растворы с варьируемым  $\bar{n}$  готовили путем сливаниями двух растворов с фиксированными значениями  $\bar{n}$ . Для достижения равновесия

pH измеряли через 2-е суток после приготовления. Выражение для расчета  $\tilde{n}$  в каждой точке можно представить следующим образом:

$$\tilde{n} = [10^{-\text{pH}}(V(\text{I}) + V(\text{II})) + (V_{\text{OH}}(\text{I}) \cdot V(\text{I}) + V_{\text{OH}}(\text{II}) \cdot V(\text{II})) \cdot C_{\text{OH}} - 10^{\text{pH}-14}(V(\text{I}) + V(\text{II}))] / [C_{\text{HnL}}(V(\text{I}) + V(\text{II}))], \quad (1)$$

где  $V(\text{I})$  и  $V(\text{II})$  – объемы сливаемых растворов,  $V_{\text{OH}}(\text{I})$  и  $V_{\text{OH}}(\text{II})$  – удельные объемы щелочи-титранта, приходящиеся на 1 мл растворов (I) и (II);  $C_{\text{OH}}$  – концентрация щелочи-титранта;  $C_{\text{HnL}}$  – концентрация лиганда. Комплексообразование при соотношениях 1 : 2, 1 : 3 изучалось с применением непрерывного титрования; при этом  $\tilde{n}$  определяется соотношением:

$$\tilde{n} = (10^{-\text{pH}} V + C_{\text{OH}} \cdot V_{\text{OH}} - 10^{(\text{pH}-14)} V) / (C_{\text{HnL}} \cdot V). \quad (2)$$

Здесь  $V_{\text{OH}}$  – объем добавленной щелочи,  $V$  – общий объем системы с учетом добавленной щелочи.

Математическое моделирование равновесий проводили аналогично [2, 3] с использованием программ CPES С.Н. Матвеева и CPESP Ю.И. Сальникова.

Использование программ CPESP и CPES позволяет производить расчет равновесного состава (прямая задача) при заданных общих значениях концентраций реагирующих компонентов, pH и констант устойчивости, образующихся в системе комплексов, а также решать обратную задачу, которая заключается в расчете констант равновесий по данным различных физико-химических методов. При решении обратной задачи для оценки согласия полученных результатов с экспериментом минимизируется целевая функция  $F_{\text{min}}$ :

$$F_{\text{min}} = \sum_{k=1}^N \left[ (Q_{k,\text{эксп}} - Q_{k,\text{теор}}) \omega_k \right]^2, \quad (3)$$

где  $Q_{k,\text{эксп}}$  – экспериментально измеряемое свойство раствора в  $k$ -м эксперименте,  $Q_{k,\text{теор}}$  – его теоретический аналог,  $N$  – число экспериментов,  $\omega_k$  – вес  $k$ -й точки. Ее вес призван компенсировать потерю точности конкретного метода в определенных диапазонах измерений.

Оценка достоверности полученных результатов проводили по критерию Фишера:

$$F_{\text{пр}} = \sigma^2 \sigma_{\text{эксп}}^2 \leq F_{\nu_1, \nu_2, p}, \quad \sigma_{\text{эксп}} = 0.05, \quad (4)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_{\text{эксп}}$  – дисперсии расчета и эксперимента соответственно;  $\nu_1$  и  $\nu_2$  – число степеней свободы числителя и знаменателя;  $p$  – заданный уровень значимости критерия. Величину  $\sigma$  можно рассматривать исходя из  $F_{\text{min}}$ :

$$\sigma^2 = F_{\text{min}} / (N - 2n), \quad (5)$$

где  $n$  – число определяемых параметров, из уравнений (4) и (5) следует условие достоверности найденных результатов:

$$F_{\text{пр}} = \frac{F_{\text{min}}}{F_{\nu_1, \nu_2, p} \sigma_{\text{эксп}}^2 (N - 2n)} \leq 1. \quad (6)$$

Выполнение неравенства (6) означает, что найденное решение соответствует истинному решению с вероятностью, близкой к  $(1 - p)$ , где  $p$  – выбранный

уровень значимости. В таблицах, характеризующих модели комплексообразования, использован критерий  $F_{pr}$  и  $R$ -фактор – среднее отклонение теоретически рассчитанных значений  $\tilde{n}$  от экспериментальных.

## 2. Обсуждение результатов

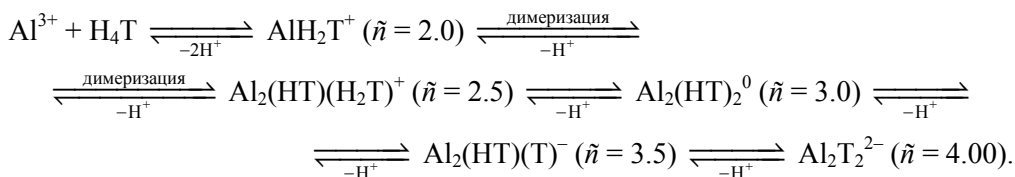
На рис. 1–3 представлены кривые титрования при соотношении  $V_{Al} : C_{дн4Т} = 1 : 1, 1 : 2$  и  $1 : 3$  соответственно. Рассмотрим кривые (рис. 1), характеризующие комплексообразование при эквимольном соотношении реагентов.

Во-первых, функция Бьеррума  $\tilde{n}$  зависит от концентрации алюминия(III) практически во всем изученном диапазоне рН, кроме значения рН 6.5, где  $\tilde{n}$  претерпевает инверсионные изменения. Такое поведение кривых оттитрованности, можно объяснить одновременным образованием комплексных форм различной степени ядерности [4]. В работе [1] для системы алюминий(III) – d-винная кислота (в аналогичных концентрационных условиях) в диапазоне рН 2–7 установлено существование равновесий мономер – димер. Образование форм большей ядерности не рассматривалось. Несмотря на отсутствие какой-либо информации по полиядерному комплексообразованию алюминия(III) с тартрат-ионами в щелочных растворах, в литературе [4] все же отмечается, что трехзарядные ионы (3d- и 4f-) склонны к образованию частиц с количеством ионов металла больше двух, в частности тетраядерных, поэтому можно предположить, что при малых концентрациях алюминия (III) в слабокислой и слабощелочной среде преобладают биядерные, а при больших – тетраядерные частицы.

Во-вторых, наличие точек перегиба на функции Бьеррума может служить указанием на существование комплексов с такими же мольными свойствами. На рис. 1 можно выявить области некоторого постоянства  $\tilde{n} \approx 3.0$  (для  $V_{Al} = 0.0013–0.0203$  моль/л),  $\tilde{n} = 4.0$  (для  $V_{Al} = 0.0101$  и  $0.0203$  моль/л),  $\tilde{n} = 4.5$  (для  $V_{Al} = 0.0013$  и  $0.0026$  моль/л) и  $\tilde{n} = 6.0$ . Можно предположить, что  $\tilde{n} \approx 3.0$  отвечает образованию биядерного комплекса  $Al_2(H_2T)_2^0$ ;  $\tilde{n} = 4.0$  –  $Al_4T_4^{4-}$ ;  $\tilde{n} = 4.5$  –  $Al_2(OH)T_2^{3-}$  и (или)  $Al_4(OH)_2T_4^{6-}$ .

В-третьих, изменение хода зависимостей после рН 6.5, где кривые пересекаются, можно связать с появлением в растворе новой комплексной формы. Принимая во внимание амфотерную природу алюминия(III), можно заключить, что при рН выше 7.0 в равновесии помимо смешанных гидроксотартратных комплексов появляются только гидроксоформы алюминия(III). Максимальное значение функции Бьеррума –  $\tilde{n} = 6.0$ , которое достигается в щелочной среде, связано, по нашему мнению, с совместным существованием тетраалюминат иона  $Al(OH)_4^-$  ( $\tilde{n} = 4$ ) и тартрат иона  $H_2T^{2-}$  ( $\tilde{n} = 2$ ) [5].

Основываясь на перечисленных выше предположениях, рассмотрим моделирование массива данных при соотношении реагентов  $V_{Al} : C_{дн4Т} 1 : 1$ . Основываясь на литературных сведениях, равновесия в тартратных растворах алюминия(III) в диапазоне рН 2–7 можно описать набором моно- и биядерных комплексов [1]:



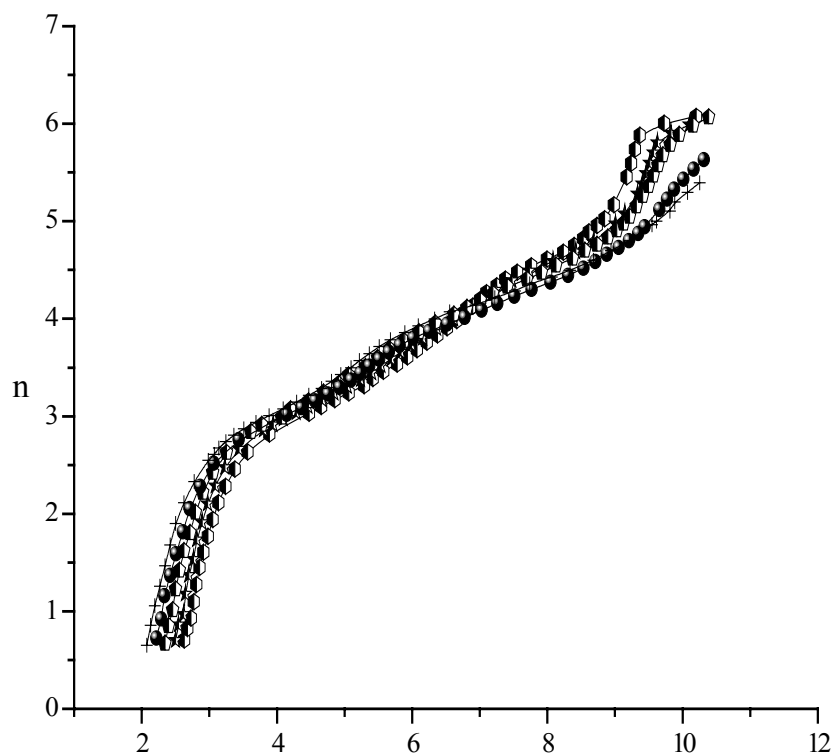
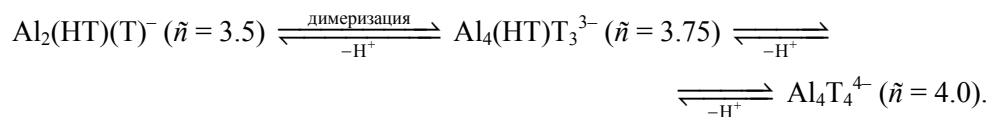


Рис. 1. Зависимость функции Бьеррума от рН для системы  $\text{Al}^{3+} - \text{dH}_4\text{T}$  при эквимольном соотношении  $V_{\text{Al}} : C_{\text{dH}_4\text{T}}$ :

- 1 – ● –  $V_{\text{Al}} = 0.0013$  моль/л,  $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0.0014$  моль/л;  
 2 – ★ –  $V_{\text{Al}} = 0.0026$  моль/л;  $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0.0027$  моль/л;  
 3 – ◐ –  $V_{\text{Al}} = 0.0050$  моль/л;  $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0.0053$  моль/л;  
 4 – ● –  $V_{\text{Al}} = 0.0101$  моль/л;  $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0.0106$  моль/л;  
 5 – + –  $V_{\text{Al}} = 0.0203$  моль/л;  $C_{\text{dH}_4\text{T}} = 0.0213$  моль/л

На первом этапе моделирования была предложена модель 1, основанная на результатах [1] и учитывающая образование только моноядерных и биядерных форм (табл. 1). Оказалось, что эта модель хорошо описывает зависимости только при малых концентрациях реагентов, что для описания зависимостей с концентрацией алюминия 0.02 моль/л, которая имеет две области некоторого постоянства с  $\tilde{n} = 3.0$  и  $\tilde{n} = 4.0$ , модель 1 уже непригодна. Видимо, при больших концентрациях алюминия(III), как и предполагалось, димерный ион  $\text{Al}_2(\text{HT})(\text{T})^-$  ( $\tilde{n} = 3.5$ ) с увеличением рН полимеризуется с образованием тетрамеров:



Введение комплекса  $\text{Al}_4\text{T}_4^{4-}$  ( $\tilde{n} = 4.0$ ) существенно понижает критерий  $F_{\text{пр}}$  – меру качества модели (табл. 1, модель 3). Была также рассмотрена возможность образования промежуточных форм –  $\text{Al}_4(\text{HT})_2\text{T}_2^{2-}$  ( $\tilde{n} = 3.5$ ) и  $\text{Al}_4(\text{HT})\text{T}_3^{3-}$  ( $\tilde{n} = 3.75$ ), которые гипотетически могут предшествовать образованию полностью

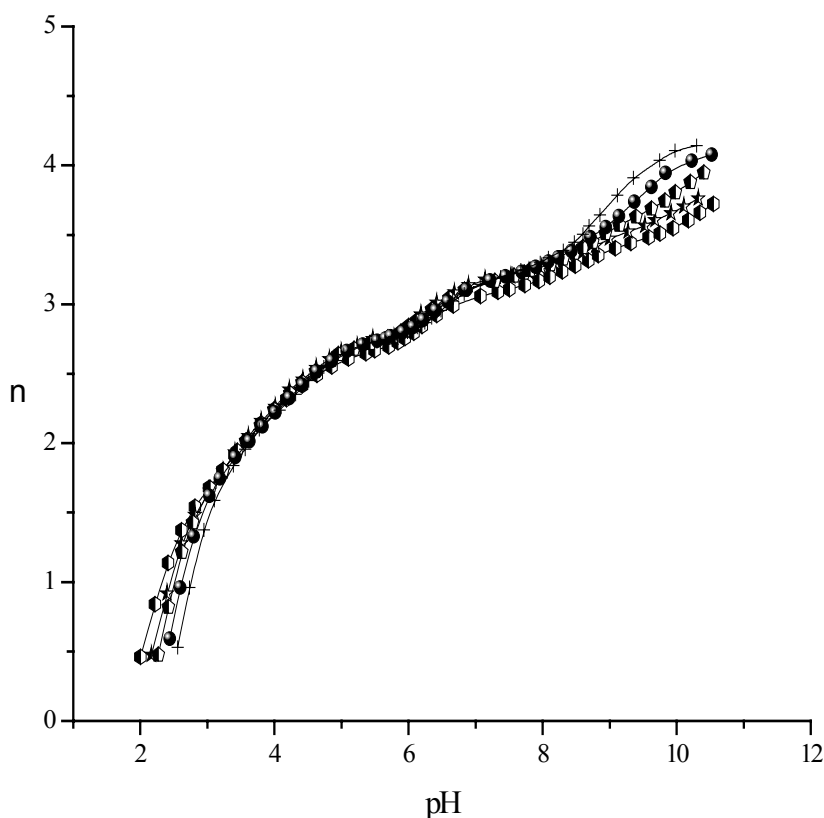


Рис. 2. Зависимость функции Бьеррума от рН для системы Al(III) – d-винная кислота при соотношении реагентов  $V_{Al} : C_{dH4T}$  1 : 2:

- 1 – + –  $V_{Al} = 0.0013$  моль/л;  $C_{dH4T} = 0.0027$  моль/л;
- 2 – ● –  $V_{Al} = 0.0026$  моль/л;  $C_{dH4T} = 0.0054$  моль/л;
- 3 – ◐ –  $V_{Al} = 0.0050$  моль/л;  $C_{dH4T} = 0.0102$  моль/л;
- 4 – ★ –  $V_{Al} = 0.0101$  моль/л;  $C_{dH4T} = 0.0207$  моль/л;
- 5 – ◑ –  $V_{Al} = 0.0203$  моль/л;  $C_{dH4T} = 0.0424$  моль/л

депротонированного тетрамера (табл. 1, модель 5). В модели 6 показано, что тетрамер  $Al_4(HT)_2T_2^{2-}$  ( $\alpha_{max} = 7.9\%$ ) вносит незначительный вклад в общий критерий оценки модели, поэтому им можно пренебречь.

Комплекс  $Al_2T_2^{2-}$  образуется в малых количествах ( $\alpha_{max} < 10\%$ ), следовательно, его также можно удалить из матрицы (табл. 1, модель 3).

В моделях 1–7 табл. 1 отражены этапы поиска оптимальной модели для изученного интервала рН 2–10.5 и соотношения  $V_{Al} : C_{dH4T}$  1 : 1. Из предложенных моделей пока наилучшим образом согласуется с экспериментом модель 6. В модели 6 присутствуют комплексы, доли накопления, которых малы –  $Al_2(OH)T_2^{2-}$  ( $\alpha_{max} = 9.2\%$ ) и  $AlHT^{0-}$  ( $\alpha_{max} = 3.1\%$ ), поэтому удаление их из матрицы, вероятно, не внесет значительных изменений в величину  $F_{min}$ . Это допущение подтверждается моделью 7 [6]. Следует заметить, что хорошего совпадения

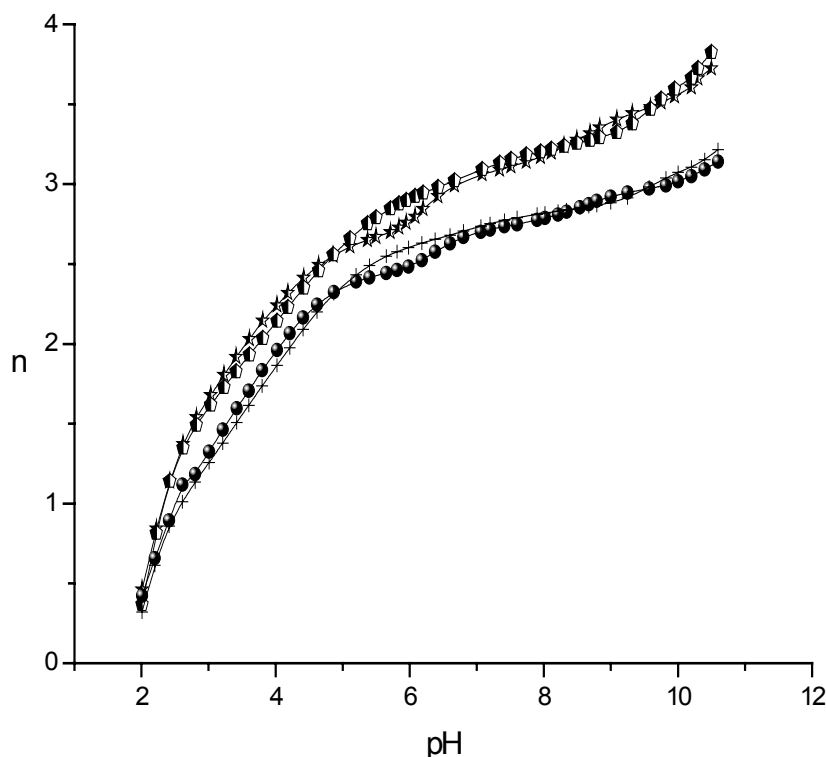
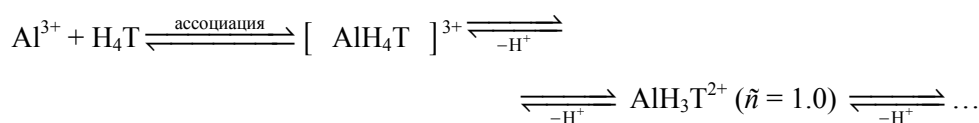


Рис. 3. Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых титрования в системе Al(III) – d-винная кислота при соотношении  $V_{Al} : C_{дн4Т}$  1 : 2 и 1 : 3 (предполагается образование тартратов алюминия только состава 1:1 – модель 7, табл. 1).  $V_{Al} = 0.0203$  моль/л;  $C_{дн4Т} = 0.0424$  моль/л: 1 –  $\blacklozenge$  – теоретически рассчитанные данные; 2 –  $\star$  – экспериментальные данные;  $V_{Al} = 0.0203$  моль/л;  $C_{дн4Т} = 0.0617$  моль/л: 3 –  $+$  – теоретически рассчитанные данные; 4 –  $\bullet$  – экспериментальные данные

расчетных и экспериментальных кривых в кислой области можно добиться только при введении комплекса алюминия с молекулярной формой  $H_4T$ – $[AlH_4T]^{3+}$  и его депротонированной формы  $AlH_3T^{2+}$  (модели 2–7):



Остановимся более подробно на процессах, происходящих в щелочной области, где после pH 7 резко изменяется поведение кривых в зависимости от концентрации алюминия. Согласно модели 7 при pH 7 начинается гидролитическое разрушение тетрадерных форм с образованием гидроксотартратных комплексов общего состава  $Al_4(OH)_rT_4^{-(4+r)}$  и гидроксокомплексов:  $Al_2(OH)_6$  при pH 7,  $Al(OH)_4^-$  при pH 8,  $Al(OH)_5^{2-}$  при pH 10 с высвобождением тартрат-иона  $H_2T^{2-}$ :

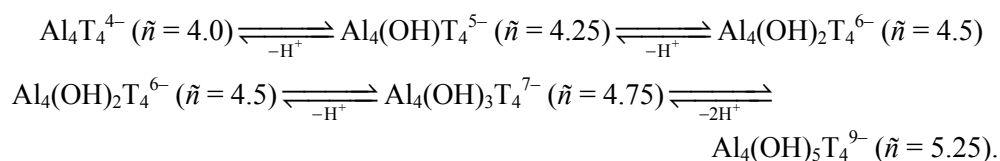


Табл. 1

Результаты математического моделирования системы алюминий(III) – d-винная кислота при соотношении реагентов 1 : 1

№	Модель	$F_{pr}$	$R, \%$
1	$Al_p(OH)_q^{-(q-3p)} * + AlH_2T^+ + AlHT + Al_2(H_2T)(HT)^+ + Al_2(HT)_2 + Al_2(HT)(T)^- + Al_2T_2^{2-} + Al_2(OH)T_2^{3-} + Al_2(OH)_2T_2^{4-}$	0.31	2.73
2	модель 1 + $AlH_4T^{3+} + AlH_3T^{2+}$	0.22	2.31
3	модель 2 + $Al_4T_4^{4-} + Al_4(OH)_2T_4^{6-} - Al_2T_2^{2-}$ ( $\alpha_{max} = 8.1\%$ )	0.19	2.15
4	модель 3 + $Al_4(OH)T_4^{5-} + Al_4(OH)_3T_4^{7-} + Al_4(OH)_5T_4^{9-} - Al_2(OH)_2T_2^{4-}$	0.18	2.05
5	модель 4 + $Al_4(HT)_2T_2^{2-} + Al_4(HT)T_3^{3-}$	0.18	2.03
6	модель 4 + $Al_4(HT)T_3^{3-} - Al_4(HT)_2T_2^{2-}$ ( $\alpha_{max} = 7.9\%$ ) [6]	0.18	2.04
7	модель 5 – $Al_2(OH)T_2^{2-}$ ( $\alpha_{max} = 9.2\%$ ) – $AlHT^0$ ( $\alpha_{max} = 3.1\%$ ): $Al_2(OH)_6 + Al(OH)_4^- + Al(OH)_5^{2-} + AlH_4T^{3+} + AlH_3T^{2+} + AlH_2T^+ + Al_2(H_2T)(HT)^+ + Al_2(HT)_2 + Al_2(HT)(T)^- + Al_4(HT)T_3^{3-} + Al_4T_4^{4-} + Al_4(OH)T_4^{5-} + Al_4(OH)_2T_4^{6-} + Al_4(OH)_3T_4^{7-} + Al_4(OH)_5T_4^{9-}$	0.18	2.04
8	модель 5 + $Al_4(OH)_4T_4^{8-} + Al_4(OH)_8T_4^{12-} + Al_4(OH)_6T_3^{6-} + Al_4(OH)_9T_3^{9-} - AlH_4T^{3+} - AlH_3T^{2+} - Al_2(HT)_2 - Al_2(HT)(T)^- - Al_4(HT)T_3^{3-}$ [7]	0.35	2.85

\*  $Al_p(OH)_q^{-(q-3p)}$  – массив гидроксокомплексов алюминия(III), реально возможных в изучаемой системе:  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_4^-$ ,  $Al(OH)_5^{2-}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al_2(OH)_3^{3+}$ ,  $Al_2(OH)_4^{2+}$ ,  $Al_2(OH)_5^+$ ,  $Al_2(OH)_6$ ,  $Al_3(OH)_4^{5+}$  [8, 9].

Значения констант гидролиза для гидроксокомплексов  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)_2^+$  были фиксированы при моделировании и приняты равными  $\lg \beta_{11} = -4.97$  и  $\lg \beta_{12} = -9.30$  [10].

При этом с увеличением щелочности среды накопление тетраядерных гидроксотартратов тем меньше, чем больше доля образующихся гидроксокомплексов в растворе. Доминирующей частицей в области  $pH > 9$  для  $B_{Al} = 0.0013$  моль/л и в области  $pH > 10$  для  $B_{Al} = 0.0203$  моль/л является тетраалюминат ион.

В некоторых литературных источниках встречаются сведения о том, что в сильно щелочной области имеют место как процессы отщепления лиганда с образованием частиц состава  $M_p(OH)_rL_q$  с меньшим количеством лиганда по отношению к металлу ( $q < p$ ), так и процессы деполимеризации оксикислотных комплексов. Последнее утверждение не нашло подтверждения для изученной системы (см. модели 2–6, табл. 1). В расчете учитывались все формы состава  $Al_2(OH)_rT_2^{-(2+r)}$  и  $Al(OH)_rT^{-(1+r)}$ , однако в целом они не улучшили модель 7. Базируясь на идее отщепления лиганда в щелочной среде, нами была предложена модель 8, которая представляет один из этапов нашего моделирования, описанный ранее в работе [7]. Модель 8 по критериям хуже модели 7.

Применение модели 7 (табл. 1) к массиву данных, соответствующему всем изученным соотношениям  $B_{Al} : C_{dH_4T}$  1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, дает высокие значения критерия адекватности ( $F_{pr} = 0.72$ ). Данный факт можно проиллюстрировать сравнением теоретических и экспериментальных кривых оттитрованности (рис. 3). Не исключено, что для описания всех изученных соотношений необходимо введение комплексных форм состава 1 : 2 и 1 : 3.

Обсудим подробнее зависимости, характеризующие комплексообразование в системе  $Al^{3+} - dH_4T$  при соотношении реагентов 1 : 2 и 1 : 3 (рис. 2 и 3). В-первых, отметим, что в областях  $pH$  3.5–8.0 поведение кривых практически не

зависит от концентрации иона алюминия и тартрат-аниона. Поэтому можно предположить существование в данном диапазоне комплексных форм одинаковой ядерности: либо биядерных, либо тетраядерных. Во-вторых, в рассматриваемых системах при  $\text{pH} > 8$ , вероятно, также протекают гидролитические процессы, влияние которых все больше нивелируется с ростом концентрации винной кислоты.

В-третьих, необходимо отметить, что зависимости при соотношении  $\text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{T} = 1 : 3$  в целом повторяют аналогичные кривые при соотношении  $1 : 2$ . Другими словами, в каждом рассматриваемом случае в интервалах  $\text{pH}$  4.8–5.8 и 6.8–9.0 наблюдается некоторое постоянство функции образования  $\tilde{n}$  при соотношении  $1 : 2$  со значениями  $\tilde{n} = 2.75$  и  $\tilde{n} = 3.125$  соответственно, а при соотношении  $1 : 3$  со значениями  $\tilde{n} \approx 2.50$  ( $\tilde{n}$  несколько меньше 2.50) и  $\tilde{n} = 2.75$  соответственно.

Именно в указанных областях  $\text{pH}$  модель 7 совсем не описывает данные кривые (рис. 3). При  $\text{pH}$  4.8–5.8 и соотношении  $1 : 2$  можно допустить образование биядерной формы  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})_3^{5-}$  ( $\tilde{n} = 2.75$ ), а при  $\text{pH}$  6.8–8.0 – тетраядерной  $\text{Al}_4(\text{HT})_7(\text{T})^{13-}$  ( $\tilde{n} = 3.125$ ); при соотношении  $1 : 3$  в первом диапазоне  $\text{pH}$  существование биядерной частицы  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{T})_3(\text{HT})_3^{9-}$  ( $\tilde{n} = 2.50$ ), однако во втором диапазоне образование тетраядерной формы  $\text{Al}_4(\text{H}_2\text{T})_3(\text{HT})_9^{21-}$  ( $\tilde{n} = 2.75$ ) маловероятно, так как увеличение концентрации лиганда, как правило, приводит к образованию частиц с меньшим числом ядер. Логичнее было бы предположить, что вместо  $\text{Al}_4(\text{H}_2\text{T})_3(\text{HT})_9^{21-}$  образуется биядерная форма с мольным свойством  $\tilde{n} = 2.75$ . Так как это невозможно, то остается заключить, что при  $\text{pH} > 7$  в данных концентрационных условиях частицы состава  $1 : 3$  вообще не образуются. Окончательные выводы позволит сделать моделирование.

Таким образом, на основе значений оптимизированных констант комплексов модели 7 (табл. 1) были предложены модели 9–13 (табл. 2) для всех изученных соотношений.

Первый этап оптимизации был построен на описании всего массива экспериментальных точек набором частиц состава только  $1 : 1$  и  $1 : 2$  (модель 9–11). В данной цепочке модель 7 уточняли, начиная с простых моноядерных форм:  $\text{Al}(\text{H}_3\text{T})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{T})_2^-$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})_2^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{HT})_2^{3-}$  и  $\text{Al}(\text{T})(\text{HT})_2^{4-}$  (модель 9); в дальнейшем вводя более сложные элементы: биядерные:  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})_3^{5-}$  и  $\text{Al}_2(\text{HT})_2(\text{T})_2^{8-}$  (модель 10) и тетраядерные:  $\text{Al}_4(\text{HT})_7(\text{T})^{13-}$  и  $\text{Al}_4(\text{HT})_6(\text{T})_2^{14-}$  (модель 11); ощутимо понижающие величины  $F_{\text{пр}}$  и исключая те, вклад которых незначителен (такими формами служили  $\text{Al}(\text{H}_3\text{T})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{HT})_2^{3-}$  и  $\text{Al}(\text{T})(\text{HT})_2^{4-}$ ). На втором этапе моделирования была опробована гипотеза, предполагающая возможным образование тартратов алюминия состава  $1 : 3$  в кислой области  $\text{pH}$ . Введение комплексов  $\text{Al}(\text{H}_3\text{T})_3$  и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{T})_2(\text{H}_3\text{T})_2^{2-}$  значительно улучшило модель 11 (модель 12). Дополнительное введение  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{T})_2(\text{HT})_2^{4-}$  ведет к определенному уменьшению  $R$ -фактора (модель 13). Окончательно можно считать модель 13 оптимальной (табл. 2).

Формализованные константы равновесий  $\lg \beta_{\text{pqr}}$ , соответствующие данной модели, приведены в табл. 3 (если приведена стехиометрия по  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}_4\text{T}$ ,  $\text{H}^+$  соответственно  $p$ ,  $q$ ,  $r$ , то  $\beta_{\text{pqr}} = [\text{Al}_p\text{H}_x\text{T}_q][\text{H}]^r[\text{Al}]^{-p}[\text{H}_4\text{T}]^{-q}$  (заряды опущены).



Табл. 2

Результаты математического моделирования системы алюминий(III) – d-винная кислота при соотношениях реагентов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3

№	Модель*	$F_{pr}$	R, %
9	модель 7 + $Al(H_2T)_2^- + Al(H_2T)(HT)^{2-} + Al(HT)_2^{3-} + Al(T)(HT)^{4-}$	0.13	1.78
10	модель 9 + $Al_2(H_2T)(HT)_3^{5-} + Al_2(HT)_2(T)_2^{8-} - Al(HT)_2^{3-} - Al(T)(HT)^{4-}$	0.12	1.74
11	модель 10 + $Al_4(HT)_7(T)^{13-} + Al_4(HT)_6(T)_2^{14-}$	0.11	1.69
12	модель 11 + $Al(H_3T)_3 + Al(H_2T)_2(H_3T)^{2-}$	0.11	1.66
13	модель 12 + $Al_2(H_2T)_2(HT)^{4-}$	0.11	1.65
	модель 7 + $Al(H_2T)_2^- + Al(H_2T)(HT)^{2-} + Al(H_3T)_3^- + Al(H_2T)_2(H_3T)^{2-} + Al_2(H_2T)_2(HT)_2^{4-} + Al_2(H_2T)(HT)_3^{5-} + Al_2(HT)_2(T)_2^{8-} + Al_4(HT)_7(T)^{13-} + Al_4(HT)_6(T)_2^{14-}$		

\* В указанных моделях константы равновесий для тартратов алюминия с мольным отношением 1 : 1 и всех гидроксоформ фиксированы.

Табл. 3

Состав и устойчивость d-тартратов алюминия(III), образующихся при соотношении реагентов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3

№	Стехиометрическая матрица			$\lg \beta_{pqr}$
	$Al^{3+}(p)$	$H_4T(q)$	$H^+(r)$	
1	1	0	4	$-23.03 \pm 0.03$
2	1	0	5	$-33.69 \pm 0.13$
3	2	0	6	$-25.54 \pm 0.13$
4	1	1	0	$1.50 \pm 0.03$
5	1	1	1	$-0.74 \pm 0.03$
6	1	1	2	$-3.09 \pm 0.04$
7	2	2	5	$-5.25 \pm 0.05$
8	2	2	6	$-8.02 \pm 0.03$
9	2	2	7	$-12.56 \pm 0.04$
10	4	4	15	$-28.71 \pm 0.36$
11	4	4	16	$-33.87 \pm 0.09$
12	4	4	17	$-40.49 \pm 0.16$
13	4	4	18	$-47.86 \pm 0.19$
14	4	4	19	$-56.29 \pm 0.15$
15	4	4	21	$-75.45 \pm 0.22$
16	1	2	4	$-6.28 \pm 0.07$
17	2	4	10	$-17.07 \pm 0.06$
18	2	4	11	$-21.88 \pm 0.10$
19	2	4	14	$-43.94 \pm 0.19$
20	4	8	25	$-60.55 \pm 0.24$
21	4	8	26	$-68.64 \pm 0.36$
22	1	3	3	$-1.24 \pm 0.11$
23	1	3	5	$-7.00 \pm 0.09$

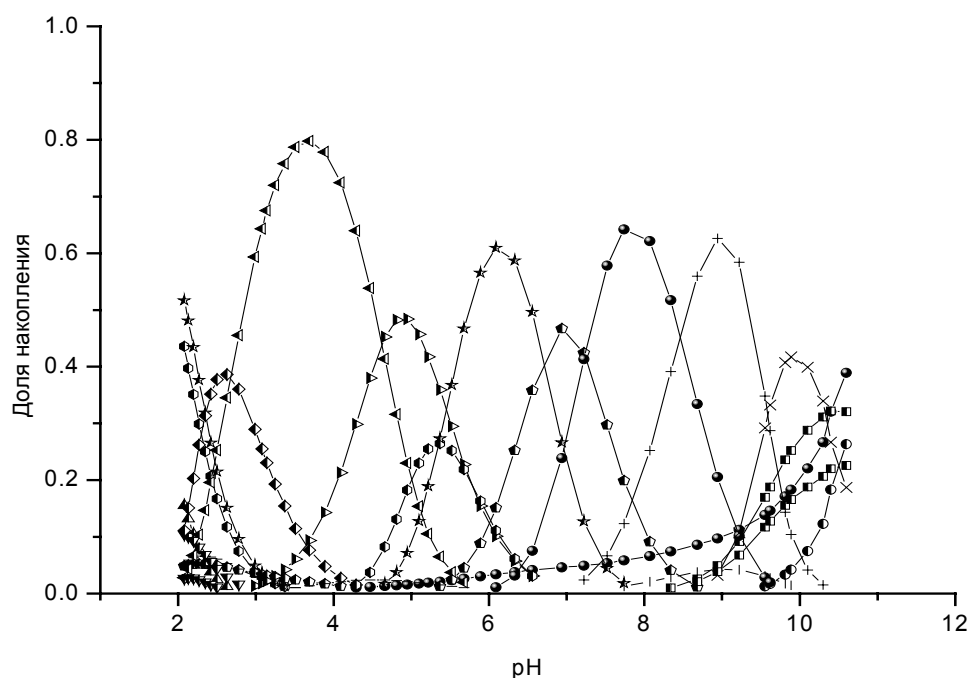


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе  $\text{Al}^{3+}$  – d-винная кислота;  $B_{\text{Al}} = 0.0203$  моль/л,  $C_{\text{dHT}} = 0.0213$  моль/л:

- |   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| ○ – $\text{H}_4\text{T}$ ;                        | ★ – $\text{Al}^{3+}$ ;                          | ◐ – $\text{H}_3\text{T}^-$ ;                    | ● – $\text{H}_2\text{T}^{2-}$ ;                      |
| а – $\text{AlH}_4\text{T}^{3+}$ ;                 | ■ – $\text{AlH}_3\text{T}^{2+}$ ;               | — – $\text{AlH}_2\text{T}^+$ ;                  | ● – $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})^+$ ; |
| ▲ – $\text{Al}_2(\text{HT})_2$ ;                  | ▼ – $\text{Al}_2(\text{HT})(\text{T})^-$ ;      | ◆ – $\text{Al}_4(\text{HT})\text{T}_3^{3-}$ ;   | ◀ – $\text{Al}_4\text{T}_4^{4-}$ ;                   |
| ▶ – $\text{Al}_4(\text{OH})\text{T}_4^{5-}$ ;     | ● – $\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{T}_4^{6-}$ ; | ★ – $\text{Al}_4(\text{OH})_3\text{T}_4^{7-}$ ; | ● – $\text{Al}_4(\text{OH})_5\text{T}_4^{9-}$ ;      |
| ✱ – $\text{Al}_2(\text{HT})_2(\text{T})_2^{8-}$ ; | l – $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ;                | lX – $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ;               | AX – $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ ;                 |

С использованием данных  $\lg \beta_{\text{pqg}}$  были рассчитаны доли накопления ( $\alpha$ ) d-тарtratoв алюминия(III) в зависимости от pH при различных концентрационных условиях, часть данных приведена на рис. 4. Особенностью данных систем является наличие однородных гидроксокомплексов  $\text{M}_2(\text{OH})_6^0$ ,  $\text{M}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{M}(\text{OH})_5^{2-}$  при pH 7–10.

Формализованные константы равновесий  $\lg \beta_{\text{pqg}}$ , соответствующие данной модели, приведены в табл. 3 (если приведена стехиометрия по  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}_4\text{T}$ ,  $\text{H}^+$  соответственно p, q, r, то  $\beta_{\text{pqg}} = [\text{Al}]_p[\text{H}_4\text{T}]_q[\text{H}^+]^r[\text{Al}]^{-p}[\text{H}_4\text{T}]^{-q}$  (заряды опущены).

С использованием данных  $\lg \beta_{\text{pqg}}$  были рассчитаны доли накопления ( $\alpha$ ) d-тарtratoв алюминия(III) в зависимости от pH при различных концентрационных условиях, часть данных приведена на рис. 4. Особенностью данных систем является наличие однородных гидроксокомплексов  $\text{M}_2(\text{OH})_6^0$ ,  $\text{M}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{M}(\text{OH})_5^{2-}$  при pH 7–10.

### Summary

*V.Yu. Ivanova, V.V. Chevela, Yu.I. Salnikov, S.G. Bezryadin, V.E. Semenov, G.A. Shamov.*  
Complex Formation of Aluminium(III) with D-Tartaric Acid.

The complex formation of aluminium(III) with d-tartaric acid was investigated by pH-metric and mathematical simulation methods. For this system, formation of tetranuclear complexes was discovered.

**Key words:** complex formation, d-tartrates of aluminium(III), mathematical simulation.

### Литература

1. *Marklund E., Oman L.-O.* Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. Part 22. A potentiometric study of mono- and polynuclear aluminium(III) tartrates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1990. – No 3. – P. 755–760.
2. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
3. *Матвеев С.Н.* Структура гомо- и гетероядерных тартратов железа(III) и диспрозия(III) в водном растворе: связь со стереоэффектами образования: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 1992. – 144 с.
4. *Чевела В.В., Семенов В.Э., Бочкарева С.А., Мубаракова Л.Г., Шамов Г.А., Матвеев С.Н.* Состав, устойчивость и парамагнитное двулучепреломление d- и dl-тартратов эрбия(III) и тулия(III) // *Журн. неорганической химии.* – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 659–661.
5. *Пятницкий И.В.* Комплексные соединения металлов с оксикислотами // *Усп. химии.* – 1963. – Т. 32, № 1. – С. 93–119.
6. *Иванова В.Ю., Чевела В.В., Сальников Ю.И., Безрядин С.Г., Семенов В.Э., Смирнова Л.Г.* D- и DL-тартраты алюминия(III) // *Структура и динамика молекулярных систем.* – М.: ИФХ РАН, 2005. – Ч. 1. – С. 305–308.
7. *Иванова В.Ю., Чевела В.В., Шамов Г.А., Сальников Ю.И., Давыдова Д.Ю., Безрядин С.Г., Семенов В.Э.* Состав и структура цитратов и тартратов алюминия(III) в водных растворах // *Структура и динамика молекулярных систем.* – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2002. – Т. 1. – С. 201–204.
8. *Brown P.T., Sylva R.N., Bathey G.E., Ellis J.* The hydrolysis of metal ions. Part 8 // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1985. – No 8. – P. 1967–1970.
9. *Stefanovicz T.* Hydroxo-komplex species evaluation in the supposed models of metal ion hydrolysis // *Pol. J. Chem.* – 1983. – V. 57, No 10–12. – P. 1109–1118.
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

Поступила в редакцию  
13.04.09

---

**Иванова Валентина Юрьевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Чевела Владимир Всеволодович** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: [Vladimir.Chevela@ksu.ru](mailto:Vladimir.Chevela@ksu.ru)

**Сальников Юрий Иванович** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Безрядин Сергей Геннадьевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Оренбургского государственного аграрного университета.

**Семенов Вячеслав Энгельсович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОФХ КазНЦ РАН.

**Шамов Григорий Александрович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского отдела компьютерной химии Казанского государственного технологического университета.