

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 тарtrato 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_{OH} – концентрация щелочи-титранта; C_{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_{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_{min} :

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

где $Q_{k,\text{эксп}}$ – экспериментально измеряемое свойство раствора в k -м эксперименте, $Q_{k,\text{теор}}$ – его теоретический аналог, N – число экспериментов, ω_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 σ и $\sigma_{\text{эксп}}$ – дисперсии расчета и эксперимента соответственно; ν_1 и ν_2 – число степеней свободы числителя и знаменателя; p – заданный уровень значимости критерия. Величину σ можно рассматривать исходя из F_{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

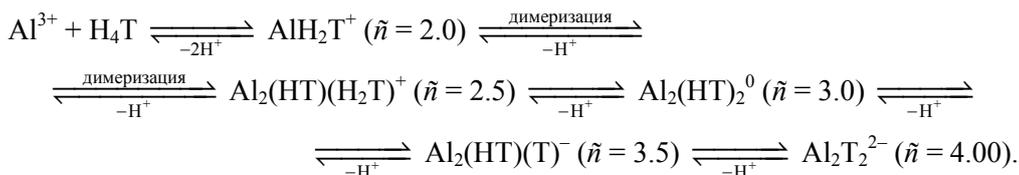
На рис. 1–3 представлены кривые титрования при соотношении $V_{Al} : C_{дн4Т} = 1 : 1, 1 : 2$ и $1 : 3$ соответственно. Рассмотрим кривые (рис. 1), характеризующие комплексообразование при эквимольном соотношении реагентов.

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 молярными 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]:



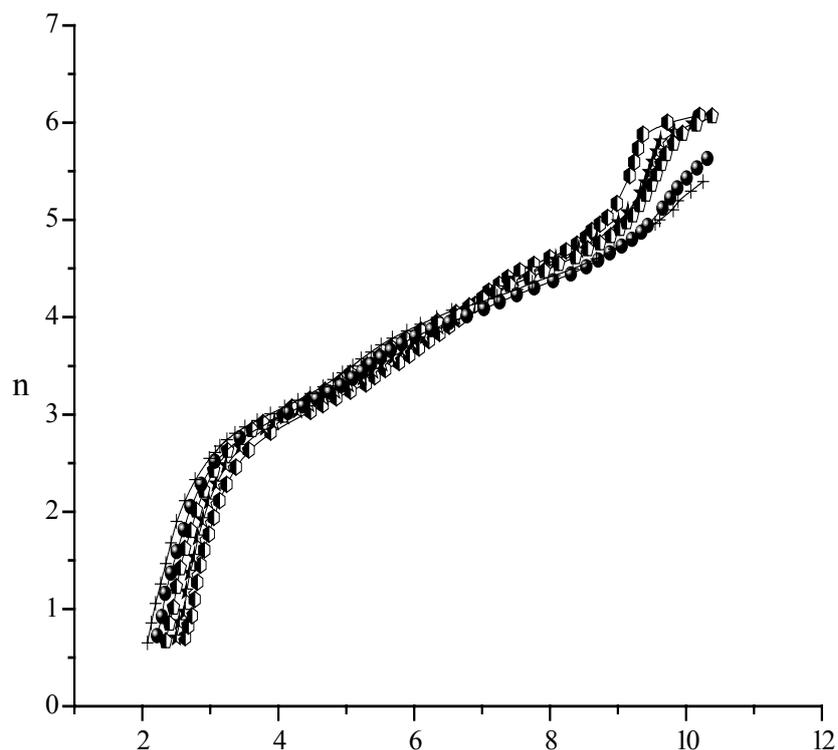
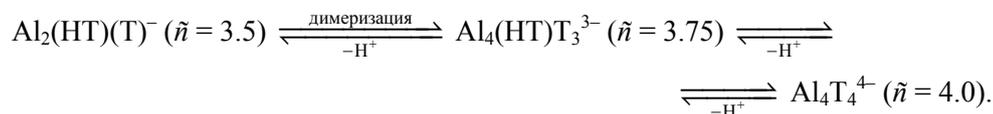


Рис. 1. Зависимость функции Бьеррума от рН для системы $\text{Al}^{3+} - \text{dH}_4\text{T}$ при эквимольном соотношении $V_{\text{Al}} : C_{\text{dH}_4\text{T}}$:

- 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

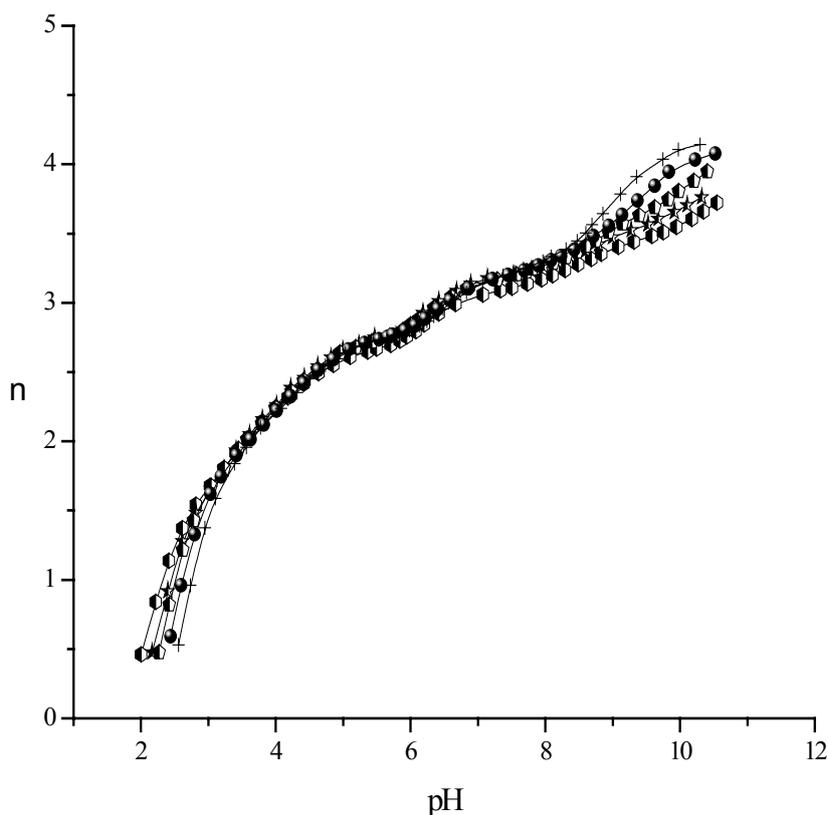


Рис. 2. Зависимость функции Бьеррума от рН для системы Al(III) – d-винная кислота при соотношении реагентов $V_{Al} : C_{dH4T}$ 1 : 2:

- 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

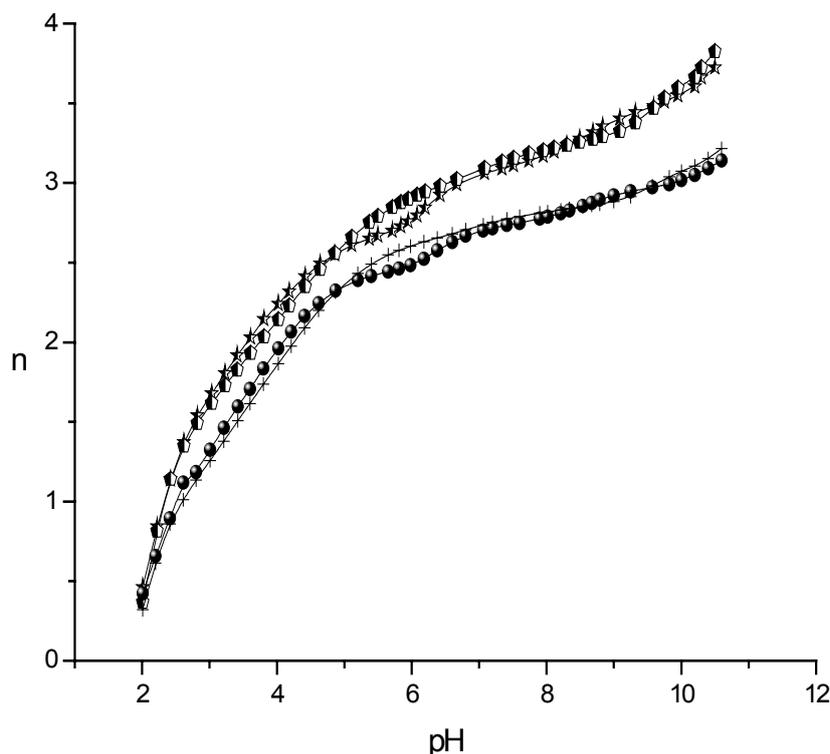
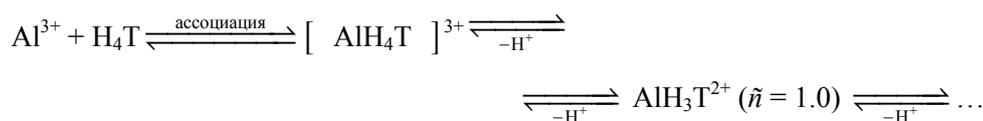


Рис. 3. Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых титрования в системе Al(III) – d-винная кислота при соотношении $V_{Al} : C_{дн4Т}$ 1 : 2 и 1 : 3 (предполагается образование тартратов алюминия только состава 1:1 – модель 7, табл. 1). $V_{Al} = 0.0203$ моль/л; $C_{дн4Т} = 0.0424$ моль/л: 1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

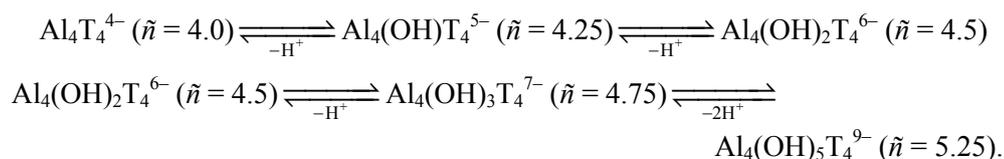


Табл. 1

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 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 pH модель 7 совсем не описывает данные кривые (рис. 3). При 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 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 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 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 Al^{3+} , H_4T , 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 ± 0.03
2	1	0	5	-33.69 ± 0.13
3	2	0	6	-25.54 ± 0.13
4	1	1	0	1.50 ± 0.03
5	1	1	1	-0.74 ± 0.03
6	1	1	2	-3.09 ± 0.04
7	2	2	5	-5.25 ± 0.05
8	2	2	6	-8.02 ± 0.03
9	2	2	7	-12.56 ± 0.04
10	4	4	15	-28.71 ± 0.36
11	4	4	16	-33.87 ± 0.09
12	4	4	17	-40.49 ± 0.16
13	4	4	18	-47.86 ± 0.19
14	4	4	19	-56.29 ± 0.15
15	4	4	21	-75.45 ± 0.22
16	1	2	4	-6.28 ± 0.07
17	2	4	10	-17.07 ± 0.06
18	2	4	11	-21.88 ± 0.10
19	2	4	14	-43.94 ± 0.19
20	4	8	25	-60.55 ± 0.24
21	4	8	26	-68.64 ± 0.36
22	1	3	3	-1.24 ± 0.11
23	1	3	5	-7.00 ± 0.09

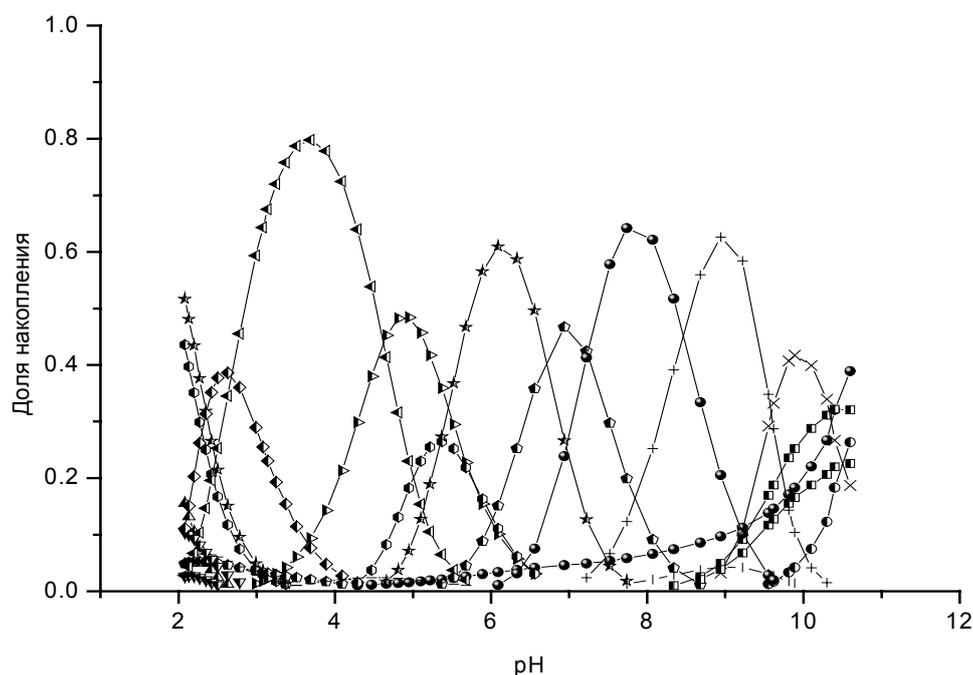


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе Al^{3+} – d-винная кислота; $B_{\text{Al}} = 0.0203$ моль/л, $C_{\text{dH4T}} = 0.0213$ моль/л:

○ – H_4T ;	★ – Al^{3+} ;	◐ – H_3T^- ;	● – H_2T^{2-} ;
а – $\text{AlH}_4\text{T}^{3+}$;	■ – $\text{AlH}_3\text{T}^{2+}$;	— – AlH_2T^+ ;	● – $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})^+$;
▲ – $\text{Al}_2(\text{HT})_2$;	▼ – $\text{Al}_2(\text{HT})(\text{T})^-$;	◆ – $\text{Al}_4(\text{HT})\text{T}_3^{3-}$;	◀ – $\text{Al}_4\text{T}_4^{4-}$;
▶ – $\text{Al}_4(\text{OH})\text{T}_4^{5-}$;	● – $\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{T}_4^{6-}$;	★ – $\text{Al}_4(\text{OH})_3\text{T}_4^{7-}$;	● – $\text{Al}_4(\text{OH})_5\text{T}_4^{9-}$;
✱ – $\text{Al}_2(\text{HT})_2(\text{T})_2^{8-}$;	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 (α) 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 Al^{3+} , H_4T , H^+ соответственно p, q, r, то $\beta_{\text{pqg}} = [\text{Al}]_p[\text{H}_x\text{T}_q][\text{H}]^r[\text{Al}]^{-p}[\text{H}_4\text{T}]^{-q}$ (заряды опущены).

С использованием данных $\lg \beta_{\text{pqg}}$ были рассчитаны доли накопления (α) 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

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.