

## ВЛИЯНИЕ СИЛЫ И ПРИРОДЫ ОСНОВАНИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ НИТРАТОВ МЕДИ(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Гюннер Э. А., кандидат химических наук, доцент

Сила основания является одним из факторов, влияющих на характер взаимодействия в системах соль металла – основание Бренстеда – вода. Как было показано в [1, с.64] и [2, с.1629], при взаимодействии сульфата и хлорида меди с различными основаниями, понижение силы основания уменьшает максимальное значение отношений  $\text{OH}:\text{Cu}^{2+}$  в осаждающихся соединениях и изменяет области образования отдельных продуктов взаимодействия, расширяя область осаждения основных солей и сокращая область осаждения гидроксида меди. В то же время на характер взаимодействия в системе соль меди – основание – вода может оказывать влияние и природа основания [3, с.222].

В настоящей работе изучено влияние силы и природы основания Бренстеда на осаждение основных нитратов меди. С этой целью исследовали семь систем типа  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{B} - \text{H}_2\text{O}$ , где B - гидроксид натрия, диэтиламин ( $\text{pK}=2,91$ ), диметиламин ( $\text{pK}=3,27$ ), аммиак ( $\text{pK}=4,75$ ), моноэтаноламин ( $\text{pK}=4,75$ ), диэтаноламин ( $\text{pK}=8,88$ ) и пропионат натрия ( $\text{pK}=9,13$ ).

Исследованию подвергали серии смесей с постоянной начальной концентрацией  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (0,100 моль/л) и переменной концентрацией B, изменявшейся от нуля до 0,300 моль/л. Образование осадков наблюдалось во всех смесях изученных серий. В системах с аммиаком и моноэтаноламином выпадающие осадки частично растворялись в смесях со значениями  $N_{\text{B}} = \frac{C_{\text{B}}^0}{C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}^0} \geq 1,5$  с образованием растворимых комплексов меди; в системах с пропионатом натрия и диэтаноламином растворимые комплексы образовывались и при меньших значениях  $N_{\text{B}}$ . Отношения  $a = \text{OH}:\text{Cu}^{2+}$  в малорастворимых продуктах взаимодействия (гидроксильные числа) определяли путем анализа осадков, отделенных от жидких фаз центрифугированием, по методике, описанной в [3, с.222], которая позволяет устанавливать гидроксильные числа как сухих, так и влажных осадков. Найденные значения гидроксильных чисел осадков сопоставлены в табл. I.

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ .** Цвет образующихся в системе осадков с увеличением содержания основания изменялся от зелено-голубого до голубого; при  $N_{\text{B}} \geq 1,5$  через несколько часов наблюдалось почернение осадков. Взаимодействие в системе сопровождалось количественным осаждением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при  $N_{\text{B}} \geq 1,5$  и ионов  $\text{OH}^-$  при  $N_{\text{B}} \geq 2,00$ . В системе могут быть выделены две области образования осадков постоянного состава (табл.1). Первая область включает смеси со значениями  $N_{\text{B}} \geq 1,5$ , для которых  $a = 1,49 \pm 3,5 \cdot 10^{-3}$ , что указывает на осаждение гидроксонитрата  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ ; во второй области ( $N_{\text{B}} \geq 2,00$ ,  $a = 1,99 \pm 3,2 \cdot 10^{-3}$ ) взаимодействие сопровождается образованием гидроксида меди и продуктов его дегидратации. Полученные данные хорошо согласуются с результатами

исследования взаимодействия нитрата меди с гидроксидом натрия в иных концентрационных условиях [4, с.1536], [5, с.2008].

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{H}_2\text{O}$ .** При смешивании растворов в смесях со значениями  $N_B \geq 1,50$  наблюдалось образование растворимых комплексов меди, которые, однако, через 6-10 часов разлагались с образованием черных осадков. После стабилизации системы количественное осаждение меди наблюдалось при  $N_B > 1,50$ , а количественное протонирование диэтиламина имело место при  $N_B = 1,80$ . Как следует из табл. 1, в системе образуются осадки как постоянного, так и переменного состава. В смесях, для которых  $N_B = 1,40$ , гидроксильные числа осадков постоянны и составляют в среднем  $1,45 \pm 1,7 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует образованию основного нитрата  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,45}(\text{NO}_3)_{0,55}$ . Дальнейшее увеличение содержания диэтиламина в смесях сопровождается возрастанием гидроксильных чисел до 1,99 при  $N_B = 2,20$ . В интервале  $N_B = 2,20 \div 3,00$  состав осадков отвечает гидроксиду или оксиду меди ( $\alpha = 1,99 \pm 6,3 \cdot 10^{-3}$ ). Заметим, что основной нитрат  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ , осаждаемый гидроксидом натрия во всех смесях с неполным осаждением ионов меди, в случае диэтиламина образуется только при  $N_B = 1,50$

Таблица 1.  
Отношения  $\text{OH}^- : \text{Cu}^{2+}$  в осадках, образующихся в системах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{B} - \text{H}_2\text{O}$

| $N_B$ | B    |                                     |                            |               |  |  |                                    |
|-------|------|-------------------------------------|----------------------------|---------------|--|--|------------------------------------|
|       | NaOH | $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{NH}_3$ | $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ | $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ | $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ |
| 0.10  | 1.49 | 1.46                                | 1.45                       | 1.44          | 1.34   | 1.39   | -                                  |
| 0.20  | 1.51 | 1.45                                | 1.45                       | 1.44          | 1.36   | 1.38   | 1.38                               |
| 0.30  | 1.51 | 1.45                                | 1.43                       | 1.45          | 1.40   | 1.38   | 1.38                               |
| 0.40  | 1.49 | 1.45                                | 1.45                       | 1.44          | 1.42   | 1.40   | 1.39                               |
| 0.60  | 1.48 | 1.45                                | 1.45                       | 1.45          | 1.45   | 1.40   | 1.40                               |
| 0.80  | 1.48 | 1.46                                | 1.44                       | 1.45          | 1.45   | 1.40   | 1.40                               |
| 1.00  | 1.49 | 1.45                                | 1.45                       | 1.45          | 1.45   | 1.40   | 1.41                               |
| 1.20  | 1.49 | 1.45                                | 1.44                       | 1.46          | 1.46   | 1.41   | 1.40                               |
| 1.40  | 1.50 | 1.45                                | 1.45                       | 1.45          | 1.45   | 1.44   | 1.40                               |
| 1.50  | 1.50 | 1.50                                | 1.50                       | 1.45          | 1.46   | 1.45   | 1.41                               |
| 1.60  | 1.60 | 1.60                                | 1.60                       | 1.47          | 1.46   | 1.47   | 1.40                               |
| 1.80  | 1.80 | 1.80                                | 1.77                       | 1.68          | 1.48   | 1.47   | 1.41                               |
| 2.00  | 1.90 | 1.97                                | 1.83                       | 1.80          | 1.48   | 1.48   | 1.41                               |
| 2.20  | 1.99 | 1.99                                | 1.94                       | 1.95          | 1.50   | 1.48   | 1.42                               |
| 2.40  | 1.98 | 1.98                                | 1.94                       | 1.97          | 1.54   | 1.49   | 1.41                               |
| 2.60  | 1.99 | 2.00                                | 1.99                       | 1.99          | 1.63   | 1.50   | 1.41                               |
| 2.80  | 1.99 | 2.00                                | 1.99                       | 1.99          | 1.63   | 1.50   | 1.41                               |
| 3.00  | 2.00 | 1.99                                | 1.99                       | 1.99          | 1.62   | 1.51   | 1.41                               |

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ .** Как следует из табл.1, в смесях, не содержащих непротонированный диметиламин ( $N_B < 1,80$ ), продуктом

взаимодействия, как и в системе с диэтиламино, являются  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,45}(\text{NO}_3)_{0,55}$  (при  $N_B = 1,40$   $a = 1,45 \pm 2,9 \cdot 10^{-3}$ ) и  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,50}(\text{NO}_3)_{0,50}$ , осаждающийся в смеси, для которой  $N_B = 1,50$ . В области неполного протонирования основания ( $N_B > 1,80$ ) наблюдается сокращение области образования гидроксида меди, осаждающегося лишь при  $N_B = 2,60$ .

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .** Взаимодействие нитрата меди с аммиаком сопровождается количественным осаждением меди лишь в смеси, для которой  $N_B = 1,50$ ; при более низких значениях  $N_B$  медь содержится в жидкой фазе в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , при более высоких – в виде амминных комплексов. В системе наблюдается образование двух малорастворимых соединений постоянного состава (табл.1): при  $N_B = 1,50$   $a = 1,45 \pm 2,1 \cdot 10^{-3}$ , для смесей со значениями  $N_B = 2,60$   $a = 1,99 \pm 0,000$ , что соответствует осаждению  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,45}(\text{NO}_3)_{0,55}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

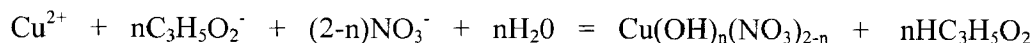
Среди исследованных смесей нет ни одной, для которой состав осадка отвечал бы формуле  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,50}(\text{NO}_3)_{0,50}$ , однако вполне возможно, что этот гидроксонитрат осаждается при каком-то значении  $N_B$ , лежащем между 1,60 ( $a = 1,47$ ) и 1,80 ( $a = 1,68$ ).

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) - \text{H}_2\text{O}$ .** Как следует из табл.1, гидроксид меди в системе с моноэтаноламино не образуется ни при каких соотношениях реагентов, а максимальное значение гидроксильного числа осадков не превышает 1,63; гидроксонитрат  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,63}(\text{NO}_3)_{0,37}$  осаждается при  $N_B = 2,60$  ( $a = 1,63 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$ ). В смесях со значениями  $N_B = 0,60$  имеет место образование осадков переменного состава, гидроксильные числа которых изменяются от 1,34 ( $N_B = 0,10$ ) до 1,45 ( $N_B = 0,60$ ). В интервале  $N_B = 0,60 \div 1,50$  состав осадков постоянен и отвечает гидроксонитрату  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,45}(\text{NO}_3)_{0,55}$  ( $a = 1,45 \pm 2,6 \cdot 10^{-3}$ ).

Основной нитрат  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,50}(\text{NO}_3)_{0,50}$  образуется лишь в смеси, для которой  $N_B = 2,00$  т.е. при некотором избытке основания.

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ .** В данной системе не только диэтиламин, но и нитрат диэтиламина, являющийся продуктом протонизации основания, способен реагировать с осаждающимися основными нитратами меди как двухатомный спирт, образуя растворимые комплексы меди. Взаимодействие не сопровождается количественным осаждением меди(II) ни в одной из смесей; минимальное значение  $C'_{\text{Cu}}$  составляет  $3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и отвечает смеси с  $N_B = 1,50$ . В системе можно выделить три области образования осадков постоянного состава. Первая область охватывает смеси, для которых  $N_B = 1,20$ ; в этом интервале соотношения реагентов  $a = 1,40 \pm 3,3 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует осаждению основного нитрата  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,40}(\text{NO}_3)_{0,60}$ . В смесях со значениями  $N_B$  равными 1,40 и 1,60, продуктом взаимодействия является  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,45}(\text{NO}_3)_{0,55}$ . Третья область включает смеси со значениями  $N_B = 2,40$  ( $a = 1,50 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$ ); в этих условиях медь осаждается в виде гидроксонитрата  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,50}(\text{NO}_3)_{0,50}$ .

**Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .** Пропионат меди растворим в воде, в силу чего образование осадков при смешивании растворов нитрата меди и пропионата натрия свидетельствует о протекании реакции типа



Заметим, что аналогичная схема взаимодействия реализуется в системе  $\text{CuSO}_4 - \text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [3, с.224].

В рассматриваемой системе образование растворимых комплексов наблюдается при любых соотношениях реагентов, в результате чего в смесях осаждаются не более 30% меди от начальной концентрации. Гидроксильные числа образующихся в системе осадков практически не зависят от состава смесей и составляют  $1,40 \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$ . Гидроксонитрат  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,40}(\text{NO}_3)_{0,60}$ , таким образом, является единственным малорастворимым продуктом в рассматриваемой системе.

Сопоставляя полученные результаты, можно заключить, что сила основания существенно влияет на характер взаимодействия в системах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{B} - \text{H}_2\text{O}$ . Прежде всего обращает на себя внимание то, что гидроксонитраты меди постоянного состава, образующиеся в системах со слабыми основаниями, значительно разнообразнее, чем в случае сильных оснований. Если гидроксид натрия осаждаёт лишь один основной нитрат меди с гидроксильным числом 1,50, то в системах со слабыми основаниями, кроме этого соединения, зарегистрировано осаждение гидроксонитратов с гидроксильными числами 1,40, 1,45 и 1,63. Области образования этих соединений указаны в табл.2.

Таблица 2.

Области образования гидроксида меди и гидроксонитратов постоянного состава в системах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{B} - \text{H}_2\text{O}$ .

| B  | pK   | OH <sup>-</sup> : Cu <sup>2+</sup> |            |       |      |      |
|--|------|------------------------------------|------------|-------|------|------|
|  |      | 1,40                               | 1,45       | 1,50  | 1,63 | 2,00 |
| NaOH   | -    | -                                  | -          | 1,50  | -    | 2,00 |
| NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>    | 2,91 | -                                  | 1,40       | 1,50  | -    | 2,20 |
| NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | 3,27 | -                                  | 1,40       | 1,50  | -    | 2,60 |
| NH <sub>3</sub>                                    | 4,75 | -                                  | 1,50       | -1,60 |      | 2,60 |
| NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) | 4,75 | -                                  | 0,60-0,150 | 2,00  | 2,60 | -    |
| NH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>  | 8,88 | 1,20                               | 1,40-1,50  | 2,40  | -    | -    |
| NaC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>     | 9,13 | 3,00                               | -          | -     | -    | -    |

Как видно из табл.2, с понижением силы основания наблюдается уменьшение максимального значения гидроксильного числа в малорастворимых продуктах взаимодействия. В случае гидроксида натрия, диэтиламина, диметиламина и аммиака гидроксильные числа осадков достигают двух, тогда как в системах с моноэтаноламином, диэтанноламином и пропионатом натрия гидроксильные числа не превышают 1,63, 1,50 и 1,40 соответственно. С уменьшением силы основания сокращается область образования соединения с максимальным гидроксильным числом; так, в случае гидроксида натрия состав осадков соответствует гидроксиду меди уже при  $N_B = 2,00$ , тогда как в системах с диэтиламином соответствующие значения  $N_B$  равны 2,20 и 2,60. Сила основания оказывает также влияние на природу осадков с одинаковыми значениями гидроксильного числа, образуемых в системах с основаниями разной силы. Так, например, осадки с гидроксильным

числом, близким к 1,60, образуются в системах с гидроксидом натрия, диэтиламино, диметиламино и моноэтаноламино; однако в системах с основаниями, способными осаждать  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , эти осадки неустойчивы, чернеют при старении и, по-видимому, представляют собой смеси основного нитрата и гидроксида меди, тогда как в системе с моноэтаноламино продукт взаимодействия с гидроксильным числом 1,63 устойчив и является индивидуальным гидроксонитратом меди.

В то же время на характер взаимодействия оказывает влияние природа основания, что особенно ярко проявляется в системах с аммиаком и моноэтаноламино. Хотя значения  $pK$  для этих оснований одинаковы, аммиак в смесях с достаточным избытком основания образует гидроксид меди, для которого гидроксильное число равно двум, тогда как в случае моноэтаноламина гидроксильные числа осадков не превышают 1,63. Природа основания влияет также на выход малорастворимых продуктов взаимодействия. Так, в системах с диэтиламино и пропионатом натрия, основаниями, имеющими близкие значения  $pK$  (8,88 и 9,13), при  $N_B = 1,00$  продуктом взаимодействия является  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,40}(\text{NO}_3)_{0,60}$ ; однако в случае диэтиламина в виде этого соединения осаждается 62% меди, а в случае пропионата натрия - лишь 18%. Влияние природы основания на характер взаимодействия в системах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{B} - \text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, связано со свойствами продуктов протонизации соответствующих оснований и устойчивостью растворимых комплексов меди, образующихся в системе.

#### Литература

1. Гюннер Э.А., Яхкинд Н.Д., Темная И.Б. Влияние силы основания на осаждение основных сульфатов меди(II) из растворов//Журн. неорганической химии.- 1991. - Т. 36.- №1. - С.64-68.
2. Гюннер Э.А., Яхкинд Н.Д. Влияние силы основания на осаждение основных хлоридов меди(II) из растворов// Журн. неорганической химии.- 1995. - Т. 40.- №10. - С.1629-1631.
3. Гюннер Э.А., Яхкинд Н.Д. Влияние природы основания на осаждение гидроксосульфатов меди(II) из растворов//Журн. неорганической химии.- 1997. - Т. 42.- №2. - С.222-225.
4. Мартыненко Л.И. Об основных солях двухвалентной меди//Журн. неорганической химии.- 1970. - Т. 15.- №6. - С.1533-1538.
5. Вассерман И.М., Силантьева Н.И. Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ //Журн. неорганической химии.- 1968. - Т. 13.- №7. - С.2008-2013.