

Е.В. Школьников, Д.П. Еловиков

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА И ВЕЛИЧИНЫ pH НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ЕГО ГИДРАТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

*Введение.* Широкий спрос на кристаллические и аморфные модификации оксида алюминия и его гидратов в металлургии, в производстве бумаги и картона, в электронной и лазерной технике, медицине, химической, строительной и других отраслях современной промышленности связан с их использованием для производства алюминия, в качестве катализаторов и сорбентов, абразивов, керамики, специальных стекол, антипиренов, наполнителей и пигментов для бумаги, резины и пластмасс. Особое место занимают тонкодисперсные нанопорошки и материалы на основе оксида алюминия с высокой удельной поверхностью и уникальными свойствами. Оксиды алюминия, титана и циркония составляют ~ 70% всего объема мирового рынка нанопорошков [Гочжун Цао, Ин Ван, 2012].

Из модификаций  $Al_2O_3$  в природе встречается только весьма твердая термодинамически стабильная и химически стойкая тригональная (ромбоэдрическая)  $\alpha$ -форма оксида алюминия в виде минерала корунда и его редких драгоценных разновидностей (рубин, сапфир). Термообработкой гидроксидов и нитрата алюминия получают химически активные аморфную пористую и кубическую  $\gamma$ -форму  $Al_2O_3$ . При 1200–1500 °С  $\gamma$ -модификация необратимо превращается в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Известны также следующие кристаллические модификации оксида алюминия: кубическая  $\eta$ -фаза, моноклинная  $\theta$ -фаза, гексагональная  $\chi$ -фаза, орторомбическая  $k$ -фаза и  $\delta$ -форма, которая может быть тетрагональной или орторомбической [Levin, Brandon, 1998].

Известны химически активная аморфная и четыре менее активные кристаллические модификации и минералы  $Al(OH)_3$ : моноклинный байерит ( $\alpha$ ), триклинный нордстрандит ( $\beta$ ), термодинамически стабильный моноклинный гиббсит ( $\gamma$ ), триклинный ( $\gamma'$ ) гиббсит (гидрагиллит) и две ромбические  $\alpha$ - и  $\gamma$ - модификации оксогидроксида  $AlO(OH)$  в соответствующие им минералы диаспор и бемит.

Важное значение при использовании различных материалов на основе оксидов алюминия и их гидратов имеют химическая стойкость и растворимость в водных кислых и щелочных средах [Школьников, 2008, 2009]. Количественные экспериментальные данные о равновесной растворимости

этих материалов в воде и водных средах малочисленные [Peryea, Kittrick, 1988], противоречивые [Gayer, Thompson, Zajice, 1958] или отсутствуют. Экспериментальное определение истинной равновесной растворимости гидроксидов и оксидов алюминия затруднено характерной склонностью их к образованию золей, а также из-за медленного установления гетерогенного химического равновесия и низкой величины растворимости в водных средах [Школьников, 2008, 2009].

Цель настоящей работы – термодинамический расчет влияния полиморфизма и величины рН водной среды на равновесную молярную растворимость твердых оксидов и гидроксидов алюминия при 25 °С, а также сопоставление результатов расчета и имеющихся в литературе экспериментальных данных. С этой целью выполнен критический анализ информации о термодинамических свойствах модификаций оксида алюминия и его гидратов и экспериментально уточнен набор и состав моноядерных гидроксокомплексов алюминия, учитываемых в расчете растворимости. Результаты расчета могут использоваться при получении гидроксидов и оксидов, определении условий гидролиза, практически полного осаждения или эффективного маскирования ионов алюминия в виде растворимых гидроксокомплексов [Лурье, 1989; Shkol'nikov, 2008].

*Методика исследования.* Потенциометрическое кислотно-основное титрование 0,0010 М растворов  $Al(NO_3)_3$  0,050 М раствором NaOH проводили при 20 °С с использованием микробюретки и цифрового иономера И-120.1, настроенного для измерения рН по 4 буферным растворам. Растворы готовили из фиксаналов и дистиллированной прокипяченной воды. Кондуктометрическое титрование в тех же условиях выполняли на лабораторной установке с использованием универсального цифрового вольтметра-амперметра В7-16А, магазина сопротивления МСР-63 и измерительной ячейки с графитовыми электродами. В процессе титрования анализируемые растворы непрерывно перемешивали магнитной мешалкой ММ-5. Методика термодинамического расчета равновесной растворимости модификаций оксида алюминия и его гидратов принципиально не отличалась от разработанной ранее для оксидов  $M_2O_3$  и его гидратов [Школьников, 2008, 2009].

*Результаты исследования.* Потенциометрическое рН-титрование 50,0 мл 0,0010 М раствора  $Al(NO_3)_3$  на фоне 0,1 М  $NaNO_3$  проводили 0,050 М раствором NaOH со скоростью 0,1 мл/мин. На рис. 1 представлены типичные интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования. Значения рН устанавливались обычно через 1 мин непрерывного перемешивания. На кривых титрования видны соответственно скачки и максимумы: 1) при рН = 4,05,  $V(NaOH) = 0,7$  мл; 2) при рН = 5,9,  $V(NaOH) = 3,2$  мл; 3) при рН = 7,35,

$V(\text{NaOH}) = 3,6$  мл. Следует отметить, что постоянное значение  $\text{pH} = 7,35$  установилось через 10 мин перемешивания раствора. Концентрации титруемого раствора  $\text{Al}(\text{III})$  и титранта выбраны так, что число добавляемых миллилитров  $\text{NaOH}$  равно отношению возрастающего при титровании числа молей  $\text{OH}^-$  ( $n\text{OH}^-$ ) к числу молей  $\text{Al}^{3+}$  ( $n\text{Al}^{3+}$ ) в исходном растворе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . С учетом равенства  $n\text{OH}^-/n\text{Al}^{3+} = V(\text{NaOH})$  наблюдаемые максимумы на кривой 2 (рис. 1) приблизительно соответствуют образованию мооядерных гидроксокомплексов  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ( $n\text{OH}^-/n\text{Al} = 1, 3$  и  $4$ ) из аквакаатионов  $\text{Al}^{3+}$  в водном растворе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{pH}_0 = 3,00$ ).

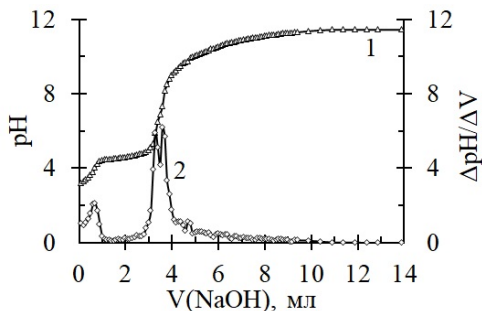


Рис. 1. Потенциметрическое титрование 50,0 мл 0,0010 М водного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{pH}_0 = 3,00$ ) водным раствором 0,050 М  $\text{NaOH}$  при 20 °С

Fig. 1. Potentiometric titration of 50.0 ml of 0.0010 M aqueous solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{pH}_0 = 3.00$ ) with an aqueous solution of 0.050 M  $\text{NaOH}$  at 20 °С

На рис. 2 представлены результаты кондуктометрического (кривая 1) и потенциметрического (кривая 2) титрования 100,0 мл 0,0010 М водного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  водным 0,100 М  $\text{NaOH}$  раствором при 20 °С. На кривой кондуктометрического титрования наблюдаются начальный участок крутого падения электропроводности вследствие связывания высокоподвижных катионов  $\text{H}^+$  в кислом растворе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  с  $\text{OH}^-$  анионами титранта в электронейтральные молекулы воды и последующее заметное повышение электропроводности с образованием четырех ступеней с практически постоянной электропроводностью:

- 1)  $n\text{OH}^-/n\text{Al} = 0.6 - 1.0$  (5 точек),  $\text{pH} = 3,9 - 4,5$ ;
- 2)  $n\text{OH}^-/n\text{Al} = 1.1 - 1.5$  (5 точек),  $\text{pH} = 4,5 - 4,6$ ;
- 3)  $n\text{OH}^-/n\text{Al} = 1.6 - 2.6$  (11 точек),  $\text{pH} = 4,6 - 4,8$ ;
- 4)  $n\text{OH}^-/n\text{Al} = 2.7 - 3.6$  (10 точек),  $\text{pH} = 4,8 - 7,4$ .

Указанные ступени, по-видимому, соответствуют последовательному образованию в водном растворе гидроксокомплексов  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  из аквакационов  $\text{Al}^{3+}$  при медленном титровании кислого раствора нитрата алюминия раствором гидроксида натрия. Конечный участок крутого роста электропроводности (рис. 2, кривая 1) соответствует накоплению весьма подвижных свободных гидроксид-ионов по мере добавления избыточной щелочи  $\text{NaOH}$  с увеличением pH (кривая 2).

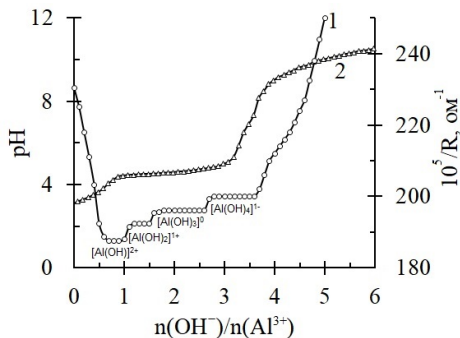
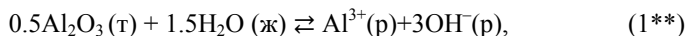
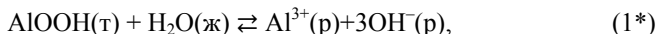
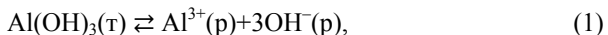


Рис. 2. Кондуктометрическое (1) и потенциметрическое (2) титрование 100,0 мл 0,0010М водного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  водным 0,100М  $\text{NaOH}$  раствором при 20 °С.

Fig. 2. Conductometric (1) and potentiometric (2) titration of 100.0 ml of 0.0010 M aqueous solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with an aqueous 0.100 M  $\text{NaOH}$  solution at 20 °C.

С учетом полученных при титровании результатов проведен термодинамический расчет растворимости гидроксидов и оксидов алюминия в воде и в водных кислых и щелочных средах при 25 °С.

В водном растворе, насыщенном относительно малорастворимого гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , оксигидроксида  $\text{AlO}(\text{OH})$  или оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  устанавливаются гетерогенные химические равновесия



термодинамическая константа которых определяется выражением

$$K_s^0 = \text{P} \text{P}^T = a(\text{Al}^{3+}) a^3(\text{OH}^-) = \text{const}(T), \quad (2)$$

где  $a(\text{Al}^{3+})$ ,  $a(\text{OH}^-)$  – активности ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$ .

Необходимые для расчета стандартные энергии Гиббса  $\Delta_f G_{298}^0$  образования ионов в водных растворах и значения  $\Delta_f G_{298}^0$  образования модификаций оксида алюминия и его гидратов при 298K получены усреднением данных из справочников [Varin, 1993; Лидин и др., 2006] и из работ [Verdes et al., 1992; Tavakoli et al., 2013]. Молярную растворимость оксидов и гидроксидов рассчитывали с учетом ионной силы раствора и образования моноядерных гидроксокомплексов по обобщенному уравнению

$$s = C_{Al} = \frac{K_s^0}{f_{Al^{3+}} f_{OH^-}^3} \sum_{i=0}^n \beta_i [OH^-]^{i-3}, \quad (3)$$

где константа растворимости  $K_s^0$  характеризует приведенные выше гетерогенные равновесия;  $f(Al^{3+})$ ,  $f(OH^-)$  – молярные коэффициенты активности ионов  $Al^{3+}$  и  $OH^-$ ;  $\beta_0 = 1$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  – общие константы устойчивости гидроксокомплексов  $AlOH^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3$  и  $Al(OH)_4^-$ , найденные в результате анализа данных из работ, указанных в табл. 1.

Таблица 1

**Стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta_f G_{298}^0$  и общие константы стойкости  $\beta$  моноядерных гидроксокомплексов алюминия(III) в водных средах**  
**Standard Gibbs energy of formation  $\Delta_f G_{298}^0$  and general stability constants  $\beta$  of mononuclear aluminum(III) hydroxocomplexes in aqueous media**

Гидроксо-комплексы Al(III) в водном растворе	lg $\beta$	$-\Delta_f G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	lg $\beta^*$
$[Al(OH)]^{2+}$ (р)	8,95±0,06 [Алексеев, 2014] 8,99 [Лурье, 1989] 9,00±0,04 [Nordstrom, May, 1996] 8,98 [Лидин и др., 2006]	701,00 [Лурье, 1989] 696,5±2 [Nordstrom, May, 1996] 701,0 [Лидин и др., 2006]	<b>8,99±0,05</b>
$[Al(OH)_2]^+$ (р)	18,70 [Лурье, 1989] 18,70 [Xiao et al, 2008 ] 17,45-19,44 [Nordstrom, May, 1996]	907,00 [Лурье, 1989] 904,3 [Nordstrom, May, 1996] 907,0 [Лидин и др., 2006]	<b>18,7±0,5</b>
$[Al(OH)_3]^0$ (р)	27,00 [Лурье, 1989] 27,00 [Xiao et al., 2008 ] 27,51±0,03 [Алексеев, 2014]	1111,0 [Лурье, 1989] 1104 [Nordstrom, May, 1996] 1111 [Лидин и др., 2006]	<b>27,0±0,5</b>
$[Al(OH)_4]^-$ (р)	32,50 [Лидин, 2006] 32,54 [Oman, 1983] 28,02–36,57 [Nordstrom, May, 1996]	1305,00 [Лурье, 1989] 1305±2 [Nordstrom, May, 1996] 1305,0 [Лидин и др., 2006]	<b>32,4±0,2</b>

\* Принятые значения общих констант стойкости гидроксокомплексов.

Равновесную концентрацию свободных анионов  $\text{OH}^-$  и величину  $\text{pH}^\circ$  насыщенных водных растворов оксидов алюминия и их гидратов в чистой воде находили путем решения системы шести уравнений с использованием методов Феррари или Ньютона для выведенного ранее [Школьников, 2008] уравнения

$$(1 + K_s^\circ \beta_4) y^4 - (K_s^\circ \beta_2 + K_w) y^2 - 2K_s^\circ \beta_1 y - 3K_s^\circ = 0, \quad (4)$$

где  $K_w$  – константа автопротолиза воды при 25 °С,  $y = [\text{OH}^-]$ .

Результаты расчета представлены в табл. 2, где  $\text{p}K_s^\circ = -\lg K_s^\circ$ ,  $S^\circ$  – общая молярная растворимость твердых оксидов и гидроксидов в чистой воде,  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  – равновесная молярность нейтральных комплексов в водных растворах при 25 °С. Для большинства модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расчет проведен впервые. Растворимость аморфных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  значительно выше, чем кристаллических модификаций. Растворимость кристаллических оксидов и гидроксидов в чистой воде определяется содержанием растворенных нейтральных комплексов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (молярная доля  $\sim 0,93$ ; рис. 3) и зависит от структуры, уменьшаясь при переходе к термодинамически стабильным модификациям  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  и  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ .

Таблица 2

**Термодинамические параметры растворения аморфных и кристаллических модификаций оксида алюминия и его гидратов в воде и водных средах при 25 °С**

**Thermodynamic parameters of dissolution of amorphous and crystalline modifications of aluminum oxide and its hydrates in water and aqueous media at 25 °C**

Твёрдая фаза	$-\Delta_f G_{298}^\circ$	$\Delta_{sol} G_{298}^\circ$	$\text{p}K_s^\circ$	$\text{H}_2\text{O}$			$\text{NaOH}$		$S$ , моль/л в 1М NaOH
	кДж/моль			$\text{pH}^\circ$	$S^\circ$	$[\text{Al}(\text{OH})_3]$	$\text{pH}_{\text{opt}}$	$\text{pS}_{\text{min}}$	
					моль/л				
$\text{AlO}_{1,5}^*$	772	166,7	29,2	7,15	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	7,15	2,17	>19,2
$\gamma\text{-AlO}_{1,5}$	781,9±0,3	176,6±0,5	30,9±0,1	7,15	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	7,15	3,06	>19,2
$\text{Al}(\text{OH})_3^*$	1139,3±2,4	178,14±2,4	31,17±0,42	7,14	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	7,15	4,14	19,2
$\delta\text{-AlO}_{1,5}$	786,2	180,92	31,66	7,13	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	7,15	4,62	6,21
$\kappa\text{-AlO}_{1,5}$	786,9	181,64	31,79	7,13	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	7,15	4,77	4,6
$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	1144,6	183,44	32,10	7,11	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	7,15	5,07	2,25
$\alpha\text{-AlO}_{1,5}$	791,1±0,1	185,8±0,1	32,52±0,02	7,08	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	7,15	5,49	0,86
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	1149,5±0,4	188,32±0,4	32,96±0,07	7,04	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	7,15	5,92	0,31
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	913,9±3,0	190,0±3,0	33,25±0,53	7,03	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	7,15	6,21	0,16
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	1155,1±0,7	193,9±0,7	33,94±0,12	7,01	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	7,15	6,92	$3,3 \cdot 10^{-2}$
$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	922,0±2,5	198,1±2,5	34,67±0,44	7,00	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	7,15	7,64	$6,1 \cdot 10^{-3}$

\* Аморфный порошок.

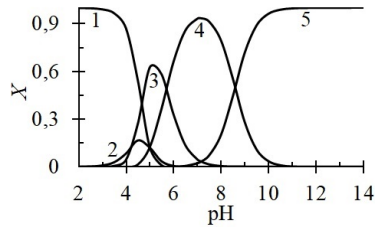


Рис. 3. Рассчитанные равновесные молярные доли аквакациона  $\text{Al}^{3+}$  (1) и гидроксокомплексов  $\text{AlOH}^{2+}$  (2),  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  (3),  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  (4) и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (5) при 25 °С и общей молярности алюминия(III) 0,001 моль/л

Fig. 3. Calculated equilibrium molar fractions of the aquocation  $\text{Al}^{3+}$  (1) and hydroxocomplexes  $\text{AlOH}^{2+}$  (2),  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  (3),  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  (4) and  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (5) at 25 °С and the total molarity of aluminum(III) is not more than 0.001 mol/l

Из данных табл. 2 видно, что чисто водные насыщенные растворы оксидов и гидроксидов алюминия являются слабо щелочными ( $\text{pH}^0 = 7,0\text{--}7,15$ ). Свободные катионы  $\text{Al}^{3+}$  практически отсутствуют в насыщенных водных растворах (вычисленная молярная доля ионов  $\text{Al}^{3+}$  меньше  $9 \cdot 10^{-7}$ ) и преобладают в кислых растворах ( $\text{pH} < 4,5$ , рис. 3).

Растворимость амфотерных гидроксидов и оксидов алюминия имеет минимум при изменении величины pH среды путем добавления NaOH или  $\text{HNO}_3$  (рис. 4). Анализ уравнения (3) приводит к заключению, что минимальная растворимость осадков  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается при оптимальной концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов, когда среди равновесных частиц в растворе преобладают нейтральные комплексы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Из условия максимума молярной доли  $x(\text{Al}(\text{OH})_3)$  ранее [Школьников, 2008] выведено уравнение

$$\beta_4[\text{OH}^-]^4 - \beta_2[\text{OH}^-]^2 - 2\beta_1[\text{OH}^-] - 3 = 0, \quad (5)$$

которое решали аналогично уравнению (4) и находили значения  $[\text{OH}^-]_{\text{опт}}$ ,  $\text{pH}_{\text{опт}}$  и затем  $S_{\text{min}}$ . Значения  $\text{p}S_{\text{min}} = -\lg S_{\text{min}}$  при 25 °С представлены в табл. 2 и на рис. 4, из которых следует отсутствие отрицательного влияния общих  $\text{OH}^-$ -ионов на растворимость в щелочи исследованных гидроксидов и оксидов алюминия в отличие от оксидов CdO, CuO и FeO с сильным отрицательным эффектом общих  $\text{OH}^-$ -ионов [Школьников, 2006].

На рис. 5 представлено сравнение рассчитанной в настоящей работе равновесной молярной растворимости  $S$  (моль/л) кристаллических модификаций  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  (1) и  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  (2) с экспериментальными результатами (черные точки) из работы [Gayler, Thompson, Zajice, 1958], полученными по данным РФА, вероятно, для смеси этих модификаций при 25 °С. Как видно, экспериментально определенная растворимость твердой фазы в слабокислой среде близка к рассчитанной авторами растворимости нордстрандита  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  (кривая 1, а в щелочной среде – байерита  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  (кривая 2), обычно осаждаемого из щелочных растворов (минимум растворимости при  $\text{pH} = 7,0$ ).

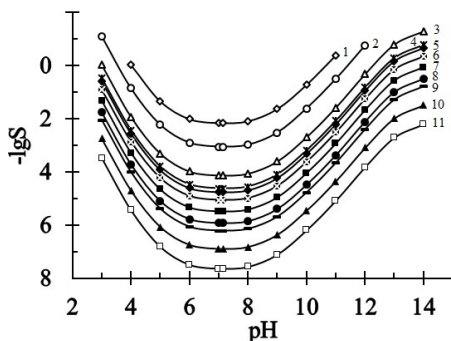


Рис. 4. Зависимости молярной растворимости  $S$  (моль/л) твёрдых оксидов и гидроксидов алюминия от величины pH водной среды при 25 °C: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (аморфный); 2 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (аморфный); 4 –  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 5 –  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 6 –  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  (нордстрандит); 7 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд); 8 –  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  (байерит); 9 –  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  (бемит); 10 –  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (гиббсит); 11 –  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  (диаспор)

Fig. 4. Dependences of the molar solubility  $S$  (mol/l) of solid aluminum oxides and hydroxides on the pH value of the aqueous medium at 25 °C: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (amorphous), 2 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (amorphous), 4 –  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 6 –  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  (nordstrandite), 7 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum), 8 –  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  (bayerite), 9 –  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  (boehmite), 10 –  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (gibbsite), 11 –  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  (diaspore)

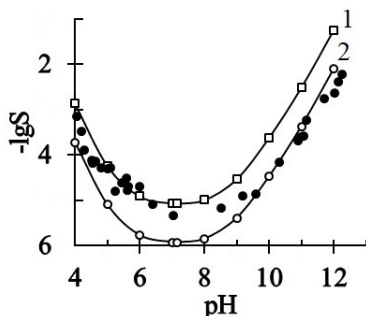


Рис. 5. Сравнение рассчитанных в настоящей работе кривых равновесной молярной растворимости  $S$  (моль·л<sup>-1</sup>) кристаллических модификаций  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  (1) и  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  (2) с экспериментальными данными (черные точки) работы [Gayer, Thompson, Zajice, 1958] предположительно для смеси этих модификаций при 25 °C.

Fig. 5. Comparison of the equilibrium molar solubility curves  $S$  (mol·l<sup>-1</sup>) calculated in this article for the crystal modifications  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  (1) and  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  (2) with the experimental data (black points) of [Gayer, Thompson, Zajice, 1958] article presumably for a mixture of these modifications at 25 °C.



### Выводы

1. На основании результатов тщательного медленного потенциометрического и кондуктометрического титрования определен состав устойчивых гидроксокомплексов  $Al(OH)_n$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$ .

2. Выполнен критический анализ информации о термодинамических свойствах оксидов, гидроксидов и гидроксокомплексов алюминия. Теоретически рассчитано влияние рН в интервале 3–14 на равновесные молярные доли катиона  $Al^{3+}$  и его моноядерные гидроксокомплексы и на равновесную растворимость различных модификаций оксида алюминия и его гидратов при 25 °С.

3. Растворимость оксидов и гидроксидов алюминия изменяется в широких пределах, уменьшаясь на три порядка при переходе от химически активных аморфных к стабильным кристаллическим модификациям.

4. Рассчитаны минимальная молярная растворимость (от  $2 \cdot 10^{-8}$  для  $\alpha-AlO(OH)$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л для аморфного  $Al_2O_3$ ) и оптимальная величина рН (7,15) наиболее полного осаждения оксидов и гидроксидов алюминия в водных средах при 25 °С.

### Библиографический список

Алексеев В.Г., Мясникова Е.Н., Никольский В.М. Константы гидролиза ионов  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  в 0,1 М растворе  $KNO_3$  // Журнал неорганической химии, 2014. Т. 59, № 1. С. 95–98.

Гочжун Цао, Ин Ван. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. М.: Научный мир, 2012. 520 с.

Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Школьников Е.В. Термодинамическая характеристика амфотерности твердых оксидов МО в водных средах // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 12. С. 1942–1946.

Школьников Е.В. Термодинамический расчет растворимости твердых гидроксидов элементов IIIA группы в воде и водных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 9. С. 1428–1431.

Школьников Е.В. Термодинамическая характеристика амфотерности оксидов и гидроксидов элементов IIIA группы в водных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, №12. С. 1975–1980.

Школьников Е.В. Расчет растворимости гидроксидов элементов III A группы в водных средах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2009. Вып. 189. С. 206–213.

*Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, Vol. 1, 2, VCH, Weinheim, 1993.

*Gayer K.H., Thompson L.C., Zajice O.T.* The solubility of aluminum hydroxide in acidic and basic media at 25 °C // Canadian Journal of Chemistry. 1958. Vol. 36, no. 9. P. 1268–1271.

*Levin I., Brandon D.* Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences // Journal of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 81, no. 8. P. 1995–2012.

*Nordstrom D.K., May H.M.* Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Aluminium Species // SPOSITO, G. (ed.): The Environmental Chemistry of Aluminium. CRC Press, Lewis Publishers, Boca Raton, USA. 1996. P. 39–80.

*Oman Lars-Olof.* Equilibrium studies of ternary aluminium(III) hydroxo complexes with ligands related to conditions in natural waters. University of UMEA. 1983. 45 p.

*Peryea F.J., Kittrick J.A.* Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite and diasporite at standard state conditions // Clays and Clay Minerals. 1988. Vol. 36. P. 391–396.

*Tavakoli A.H., Maram P.S., Widgeon S.J., Rufner J.F., van Bentem K., Ushakov S.V., Sen S., a. Navrotsky A.* Amorphous Alumina Nanoparticles: Structure, Surface Energy, and Thermodynamic Phase Stability // Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117, no. 33. P. 17123–17130.

*Verdes G., Gout R., Castet S.* Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diasporite and gibbsite // European Journal of Mineralogy. 1992. Vol. 4, no. 4. P. 767–792

*Xiao F, Zhang B, Lee C.* Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: theoretical and experimental studies // Journal of Environmental Sciences (China). 2008. Vol. 20, no. 8. P. 907–914.

## References

*Alekseev V.G., Myasnikova E.N., Nikol'skii V.M.* Konstanty gidroliza ionov  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  i  $In^{3+}$  v 0.1 M pastvore  $KNO_3$  [Hydrolysis constants of  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  and  $In^{3+}$  ions in 0.1 M  $KNO_3$  solution] *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2014, vol. 59, no. 1, pp. 95–98. (In Russ.)

*Gochzhun Tsao, In Van.* Nanostruktury i nanomaterialy. Sintez, svoistva i primenenie [Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications]. M.: Nauchnyi mir, 2012. 520 p. (In Russ.)

*Lidin R.A., Adreeva L.L., Molochko V.A.* Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik. M.: Drofa, 2006. 685 p. (In Russ.)

*Lur'e Iu.Iu.* Spravochnik po analiticheskoi khimii. M.: Khimiia, 1989. 448 p. (In Russ.)

*Shkolnikov E.V.* Raschet rastvorimosti gidroksidov elementov IIIA gruppy v vodnykh sredakh [Calculation of solubility of hydroxides of group III a elements in aqueous media]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotehnickeskoy Akademii*, 2009, is. 189, pp. 206–213. (In Russ.)

- Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, Vol. 1, 2, VCH, Weinheim, 1993.
- Gayer K.H., Thompson L.C., Zajice O.T. The solubility of aluminum hydroxide in acidic and basic media at 25 °C. *Canadian Journal of Chemistry*. 1958, vol. 36, no. 9, pp. 1268-1271.
- Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, vol. 81, no. 8, pp. 1995–2012.
- Nordstrom D.K., May H.M. Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Aluminium Species. *SPOSITO, G. (ed.): The Environmental Chemistry of Aluminium*. CRC Press, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 1996, pp. 39–80.
- Oman Lars-Olof. Equilibrium studies of ternary aluminium(III) hydroxo complexes with ligands related to conditions in natural waters. University of UMEA. 1983. 45 p.
- Peryea F.J., Kittrick J.A. Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite and diasporite at standard state conditions. *Clays and Clay Minerals*. 1988, vol. 36, pp. 391–396.
- Shkol'nikov E.V. Thermodynamic characterization of the amphotericism of solid oxides MO in aqueous media. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006, vol. 79, no. 12, pp. 1919–1923. DOI: 10.1134/S1070427206120020
- Shkol'nikov E.V. Thermodynamic calculation of solubility of solid hydroxides of group IIIA elements in water and aqueous media. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1503–1507. DOI: 10.1134/S107042720809005X
- Shkol'nikov E.V. Thermodynamic characterization of the amphotericity of oxides and hydroxides of group-III A elements in aqueous media. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2008, vol. 81, no. 12, pp. 2088–2094. DOI: 10.1134/S1070427208120082
- Tavakoli A.H., Maram P.S., Widgeon S.J., Rufner J.F., van Benthem K., Ushakov S.V., Sen S., a. Navrotsky A. Amorphous Alumina Nanoparticles: Structure, Surface Energy, and Thermodynamic Phase Stability. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, no. 33, pp. 17123–17130.
- Verdes G., Gout R., Castet S. Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diasporite and gibbsite. *European Journal of Mineralogy*, 1992, vol. 4, no. 4, pp. 767–792
- Xiao F, Zhang B, Lee C. Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: theoretical and experimental studies. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2008, vol. 20, no. 8, pp. 907–914.

Материал поступил в редакцию 05.03.2020

---

**Школьников Е.В., Еловиков Д.П.** Термодинамический расчет влияния полиморфизма и величины pH на растворимость оксида алюминия и его гидратов в водных средах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 231. С. 209–221. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.209-221

Экспериментальное определение истинной равновесной растворимости гидроксидов и оксидов алюминия затруднено характерной склонностью их к образованию зелей, а также из-за медленного установления гетерогенного химического равновесия и низкой величины растворимости в водных средах [Школьников, 2008, 2009]. В статье на основе результатов тщательного медленного кондуктометрического и потенциометрического титрования 0,0010 М раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{pH}_0 = 3,00$ ) раствором 0,050 (0,100) М NaOH при 20 °С определен состав устойчивых гидроксокомплексов  $\text{Al}(\text{OH})_n$  где  $n = 1, 2, 3, 4$ . Выполнен критический анализ информации о термодинамических свойствах оксидов, гидроксидов и гидроксокомплексов алюминия. Теоретически рассчитано влияние pH в интервале 3–14 на равновесные молярные доли катиона  $\text{Al}^{3+}$  и его моноядерных гидроксокомплексов и на равновесную растворимость различных модификаций оксида алюминия и его гидратов при 25 °С. Для большинства модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расчет проведен впервые. Экспериментально определенная растворимость твердой фазы  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [Gayer, Thompson, Zajice, 1958] близка в слабокислой среде к рассчитанной авторами растворимости нордстрандита  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ , а в щелочной среде – байерита  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ . Растворимость оксидов и гидроксидов алюминия в чистой воде определяется содержанием растворенных нейтральных комплексов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (молярная доля  $\sim 0,93$ ) и зависит от структуры, уменьшаясь на три порядка при переходе от аморфных к термодинамически стабильным модификациям  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  и  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . Рассчитаны минимальная молярная растворимость (от  $2 \cdot 10^{-8}$  для  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л для аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и оптимальная величина pH (7,15) наиболее полного осаждения оксидов и гидроксидов алюминия в водных средах при 25 °С.

Ключевые слова: термодинамический расчет, молярная растворимость оксидов и гидроксидов алюминия, кислые и щелочные водные среды.

**Shkol'nikov E.V., Elovikov D.P.** Thermodynamic calculation of the effect of polymorphism and pH value on the solubility of aluminium oxide and its hydrates in aqueous media. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnikeskoj Akademii*, 2020, is. 231, pp. 209–221 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.209-221

Experimental determination of the true equilibrium solubility of aluminum hydroxides and oxides is complicated by their characteristic tendency to form sols, as well as due to the slow establishment of heterogeneous chemical equilibrium and low solubility in aqueous media [Shkol'nikov, 2008 and 2009]. In the article, based on the results of careful slow conductometric and potentiometric titration of 0.0010 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution ( $\text{pH}^0 = 3.00$ ) with solution 0.050 (0.100)M NaOH solution at 20 °C, the composition of stable hydroxocomplexes  $\text{Al}(\text{OH})_n$  where  $n = 1, 2, 3, 4$  is determined. The critical analysis of information about the thermodynamic properties of aluminum

oxides, hydroxides, and hydroxocomplexes is performed. The effect of pH in the range 3-14 on the equilibrium molar fractions of the  $Al^{3+}$  cation and its mononuclear hydroxocomplexes and on the equilibrium solubility of various modifications of aluminum oxide and its hydrates at 25 °C was theoretically calculated. For most  $Al_2O_3$  modifications the calculation was performed for the first time. The experimentally determined solubility of the solid phase  $Al(OH)_3$  [Gayer, Thompson, Zajicek, 1958] is close in a slightly acidic medium to the calculated solubility of nordstrandite  $\beta$ - $Al(OH)_3$ , and in an alkaline medium – bayerite  $\alpha$ - $Al(OH)_3$ . The solubility of aluminum oxides and hydroxides in pure water is determined by the content of dissolved neutral  $Al(OH)_3$  complexes (molar fraction  $\sim 0.93$ ) and depends on the structure, decreasing by three orders of magnitude during the transition from amorphous to thermodynamically stable modifications of  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $\alpha$ - $AlO(OH)$  and  $\gamma$ - $Al(OH)_3$ . The minimum molar solubility (from  $2 \cdot 10^{-8}$  for  $\alpha$ - $AlO(OH)$  to  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l for amorphous  $Al_2O_3$ ) and the optimal pH(7.15) for the most complete deposition of aluminum oxides and hydroxides were calculated in aqueous media at 25 °C.

**Key words:** thermodynamic calculation, molar solubility of aluminium oxydes and hydroxides, acidic and alkaline aqueous media.

---

**ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич** – профессор кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук. SPIN-код: 2269-3782. Researcher ID: G-8108-2016. Scopus Author ID: Scopus 7003735499.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru

**SHKOL'NIKOV Evgeny V.** – DSc (Chemical), professor, St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-code: 2269-3782. Researcher ID: G-8108-2016, Scopus Author ID: Scopus7003735499

194021. Institute per. 5. St. Petersburg, Russia. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru

**ЕЛОВИГОВ Дмитрий Павлович** – студент 4-го курса бакалавриата «Химическая технология» Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия.

**ELOVIKOV Dmitrii P.** – 4th year student of bachelor degree in «Chemical technology», St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg, Russia.