

УДК 544.723:546.6:546.282

А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, А. Г. КовалеваОдесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, химический факультет,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СОРБЦИЯ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГИДРАТИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ (IV), ОЛОВА (IV) И ТИТАНА (IV)

Исследованы сорбционные свойства оксидов кремния (IV), олова (IV) и титана (IV) по отношению к легкогидролизующимся элементам — Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV), Bi (III), Fe (III), а также, для сравнения, к элементам, гидролизующимся в щелочной области pH — Ni (II), Co (II), в зависимости от pH среды и времени контакта фаз. Установлено, что легкогидролизующиеся элементы, в отличие от Ni (II), Co (II), претерпевают дополнительный приповерхностный гидролиз на рассматриваемых оксигидратах. При этом данные оксигидраты в определенной степени нивелируют различия в кислотно-основных свойствах гидроксоформ легкогидролизующихся элементов. Показано, что вклад комплексообразования в общий сорбционный процесс зависит от кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы, что отражается на значении $pH_{\text{опт}}$.

Ключевые слова: сорбция, оксигидраты, легкогидролизующиеся элементы, гетерогенный гидролиз, кислотно-основные свойства.

Несмотря на значительные успехи в изучении механизма сорбции ионов металлов на оксигидратных сорбентах (гидратированных оксидах, оксигидратах, гидроксидных сорбентах, оксигидроксидах) [1, 4], многие вопросы этой важной проблемы все еще остаются нерешенными. В частности, при выборе соответствующего эффективного сорбента возникают определенные трудности, связанные с необходимостью четкой дифференциации вклада в общую энергию сорбции электростатической и химической составляющих; отсутствием прямого доказательства одновременной сорбции как нейтральных, так и заряженных форм сорбата, что в свою очередь не позволяет прогнозировать оптимальные условия извлечения и однозначно определиться в действующем механизме сорбции. Хотя именно это позволило бы сделать выбор между довольно большим числом описанных в литературе [1–4] моделей адсорбции: электростатической, ионообменной, координационной, кислотно-основной, неоднородного сорбата и сорбента, гетерогенного гидролиза и т. д. При этом наиболее известные сорбционные процессы, такие как ионный обмен, комплексообразование, образование водородных связей и ионных пар, в принципе можно описать с позиций протолитической теории кислот и оснований [1]. В этом случае основной характеристикой, ответственной за различия в сорбции, могут быть кислотно-основные

свойства компонентов гетерогенной системы. Несомненно, что для сорбата наиболее наглядно и специфично влияние его кислотно-основных характеристик на сорбционные процессы будет проявляться на примере легкогидролизуемых элементов (ЛГЭ), сорбционное разделение которых возможно осуществить с учетом их способности к гидролизу и различии кислотно-основных свойств гидролизованных форм в водных растворах. В качестве сорбентов при этом интересны оксигидраты, гидроксильные группы которых близки по протолитическим характеристикам, что позволяет при неизменном механизме сорбции заметить тонкие различия в сорбционной способности оксигидратов. В тоже время, учитывая определяющее влияние молекул воды в приповерхностных слоях при образовании адсорбционных центров оксигидратных сорбентов, а также ее роль, наряду с кислотностью среды, в формировании состава ионно-молекулярных форм и выделении из них наиболее сорбционноактивных, становится очевидным необходимость учитывать и вклад воды при формировании механизма сорбции ЛГЭ оксигидратами.

Ранее была изучена сорбция V (V) и Mo (VI) на поверхности SiO_2 и SnO_2 [5], Al (III), Ga (III), In (III) поверхностью Fe_2O_3 [6], ряда неорганических ионов (Fe (III), Ni (II), Co (II), Bi (III)) на поверхности TiO_2 [7], соосаждение Co (II) с ZrO_2 [8]. Однако в перечисленных работах преследовались различные цели: выяснение закономерностей и механизма сорбции на отдельно взятом сорбенте, распределение и извлечение рассеянных элементов, очистка сточных вод. При этом установлена определенная связь между способностью сорбата к гидролизу и эффективностью сорбции микроколичеств элементов. Однако эта зависимость установлена для отдельно взятого сорбента [6, 7, 9], очевидно, вследствие сложности сорбционных явлений, определяемых одновременно состоянием сорбента и сорбата в данных условиях. Обычно исследователи практически не рассматривают одновременно влияние кислотно-основных свойств поверхностных гидроксильных групп и ионно-молекулярных форм сорбируемых элементов на механизм сорбции, не учитывают все же определенную полифункциональность поверхности оксигидратов, а также разнообразие вариантов участия молекул среды, в частности воды, во всех приповерхностных процессах и реакциях.

Настоящая работа посвящена изучению сорбции легкогидролизуемых элементов Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV), Bi (III), Fe (III) на оксигидратах кремния (IV), титана (IV) и олова (IV) с целью нахождения корреляции между кислотно-основными характеристиками сорбата и сорбента и вкладом различных по природе сил взаимодействия в указанных гетерогенных системах в сорбционный процесс в целом. Для сравнения изучалась сорбция элементов, гидролизующихся в щелочной области pH: Ni(II), Co(II).

Материалы и методы исследования

Исходные растворы Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV) с концентрацией 1 мг/см³ готовили из стандартных образцов аттестованных

растворов; для Bi (III), Fe (III), Ni (II), Co (II) растворы с концентрацией 10 мг/см^3 готовили растворением особо чистых металлов или их оксидов в соответствующей кислоте. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных перед проведением эксперимента. Исследования по сорбции проводили в интервале концентраций металлов $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, где исследуемые элементы существуют только в форме моноядерных частиц [11].

Влияние природы оксигидратов на их адсорбционные свойства, в принципе, определяется сочетанием нескольких физико-химических характеристик сорбентов: величиной удельной поверхности, содержанием и типом адсорбционных центров, а также, как видно из вышесказанного, в особенности их кислотно-основными свойствами. Поэтому для возможности сравнения адсорбционной способности исследуемых оксигидратов были выбраны оксиды, имеющие близкие значения концентрации OH -групп на поверхности и схожие по их кислотно-основным характеристикам: непористый аэросил А-300, прокаленный при 400°C смешаннопористый гидратированный диоксид олова (ГДО), гранулированный и термообработанный при 200°C гидратированный диоксид титана (ГДТ) [12–14].

Соответствующие рН водных растворов устанавливали при помощи иономера универсального ЭВ-74 добавлением различных объемов H_2SO_4 и NaOH ($0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), которые готовили из реактивов квалификации "х. ч.". Для создания постоянной ионной силы в сорбционных системах прибавляли растворы нитрата калия ($0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), полученные растворением определенных навесок.

Методика исследования процесса сорбции заключалась в следующем. На аналитических весах взвешивали заданные навески в пределах $0,02 \div 0,20 \text{ г}$ оксигидратного сорбента и помещали в коническую колбу вместимостью 100 см^3 . В стаканы на 50 см^3 отбирали необходимые объемы стандартного раствора исследуемого металла, устанавливали определенное значение рН раствора, количественно переносили в колбы на 25 см^3 и доводили до метки водой с определенным рН. Предварительными опытами установлено, что соотношение фаз $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 250$ для исследуемых систем отвечает наименьшей погрешности сорбционного эксперимента и отличается приемлемой воспроизводимостью параллельных результатов. Перемешивали сорбент с полученным раствором соответствующего элемента, контролировали рН суспензии, закрывали пробками и помещали на встряхиватель при температуре $18 \pm 0,5^\circ\text{C}$ на время, необходимое для установления сорбционного равновесия. Время установления равновесия определялось из кинетических экспериментов в интервале $5 \div 60 \text{ мин}$. Сорбцию проводили в статических условиях в установке механического встряхивания с термостатом открытого типа Е1ран-357 при постоянном перемешивании (частота $150 \text{ циклов} \cdot \text{мин}^{-1}$). По окончании сорбции отделяли сорбент от равновесного раствора фильтрованием или центрифугированием.

Десорбцию проводили в динамическом режиме. В качестве элюентов использовали дистиллированную воду, растворы солей аммо-

ния и щелочных металлов ($0,1 \div 1,0$ моль·дм⁻³), а также растворы серной кислоты с концентрацией $0,01 \div 1,0$ моль·дм⁻³.

Полноту сорбционного извлечения исследуемых элементов и эффективность десорбции контролировали по соответствующим аналитическим реакциям на фотоколориметре КФК-2. Равновесные концентрации металлов определяли спектрофотометрически: Al — с хромазуолом S, Ga — с ксиленоловым оранжевым, In — с пиридилазорезорцином, Ti — с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой, Ni — с диметилглиоксимом, Co — с нитрозо-β нафтол солью, Fe — с о-фенантролином [15]. Построение градуировочных графиков осуществляли по методу наименьших квадратов.

Степень сорбции (S, %) и десорбцию (D, %) сорбатов рассчитывали по формулам:

$$S = (c_{\text{исх}} - c_{\text{р}}) \cdot 100 / c_{\text{исх}}$$

$$D = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / A \cdot m,$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{р}}$ — исходная и равновесная концентрации сорбата в растворе, моль·дм⁻³; V — объем раствора, см³; m — масса сорбента, г; $c_{\text{дес}}$ — концентрации адсорбата в растворе после его десорбции, моль·дм⁻³; A — количество адсорбированного компонента, моль·г⁻¹.

Таким образом, для достижения поставленной цели первоочередная задача состояла в установлении оптимальных условий сорбции для всех рассматриваемых гетерогенных систем, т. е. определение таких значений параметров сорбции (величина pH, время контакта фаз, масса навески сорбента), при которых достигается максимальная степень извлечения данных элементов из водных растворов. Знание степени десорбции сорбатов с поверхности оксигидратов позволит судить о прочности их закрепления на поверхности и вкладе различных по природе сил в сорбционный процесс.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Несомненно, одним из важнейших параметров, определяющих эффективность сорбционных процессов является pH раствора, из которого производится извлечение элементов поверхностью сорбентов. Величина pH, с одной стороны, определяет разнообразие ионно-молекулярных форм ЛГЭ, участвующих в сорбции, а с другой стороны — оказывает влияние на состояние поверхностных групп сорбента. Поэтому изучение влияния кислотности среды на сорбцию вышеуказанных элементов поверхностью гидратированных оксидов Si(IV), Sn(IV), Ti(IV), позволит выявить наиболее общие тенденции, отражающие связь между сорбционным средством компонентов гетерогенных систем и их природой, что в данном случае необходимо для построения реальной модели процесса сорбции.

Типичные кривые зависимостей $S=f(\text{pH})$ для Ni(II) и Co(II) представлены на рис. 1, для ЛГЭ — на рис. 2. В табл. 1 представлены значения pH, соответствующие максимальной сорбции исследуемых элементов оксигидратами — ($\text{pH}_{\text{опт}}$), а также основные

физико-химические характеристики компонентов гетерогенных систем, где pK_1 , pK_2 — соответствующие константы кислотной диссоциации поверхностных гидроксильных групп сорбентов [12–14], $pH_{Т.Н.З.}$ — значение pH в точке нулевого заряда поверхности сорбентов, $pK_{гидр}$ — константы гидролиза ионно-молекулярных форм металлов [11], $pH_{Me(OH)_n}$ — pH образования нейтральной гидроксоформы для данного элемента. Сравнение форм кривых $S = f(pH)$ и их количественных значений пространственного расположения в координационном поле (рис. 1,2) однозначно указывают на отличительные особенности сорбционного поведения рассматриваемых двух групп элементов по отношению к данным оксигидратам. Как следует из рис. 1, для элементов Ni(II) и Co(II), гидролизующихся в щелочной области, максимальное извлечение их приходится на $pH_{opt} = 7 \div 8$, что значительно больше величины $pH_{Т.Н.З.}$ для А-300 и ГДО (табл. 1). Однако, отмеченное значение pH_{opt} для Ni(II) и Co(II) близко значению pH начала образования их нейтральных гидроксоформ ($pH_{Me(OH)_n}$) в разбавленных водных растворах, равных 8 и 9 соответственно.

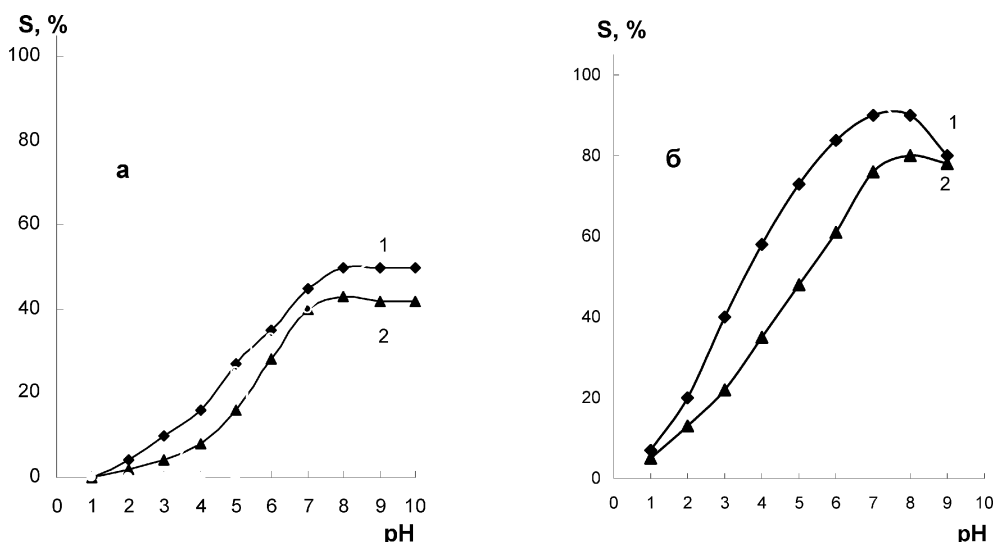


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 1 — Ni (II), 2 — Co (II) от pH раствора оксигидратами: а) А-300; б) ГДО

Это дает нам основание предположить, что в данном случае приоритетной формой в качестве сорбата выступает нейтральная молекула $Me(OH)_2$, наличие которой в растворе обуславливает их максимально возможное извлечение оксигидратами кремния и олова. С другой стороны, как следует из рис. 1, максимум сорбции для указанных элементов связан и с кислотно-основными свойствами указанных сорбентов. Так в случае аэросила, как более кислотного оксида (табл. 1) сорбция Ni(II) и Co(II) не превышает $\approx 50\%$ и $\approx 40\%$, в отличие от ГДО, где степень извлечения их достигает

≈90% и ≈80% соответственно. Заметное извлечение указанных элементов при $pH_{\text{опт}} = 7 \div 8$, с нашей точки зрения, в основном осуществляется за счет образования Н-связей между нейтральной молекулой гидроксида и недиссоциированными поверхностными группами, а также вследствие электростатических взаимодействий между оставшимися не до конца гидратированными катионными формами металлов и частично депротонированными гидроксогруппами оксигидратов. Подтверждением сказанного может быть практически полное отсутствие сорбции Ni(II) и Co(II) при pH 1 и 2 на аэросиле А-300 и небольшая их сорбция (15–20%) оксигидратом олова, по причине того, что в данной области pH они находятся исключительно в форме простых катионов (Ni^{2+} и Co^{2+}), а сама поверхность рассматриваемых оксигидратов имеет небольшой положительный заряд, вследствие частичной протонизации поверхностных ОН-групп.

Таблица 1
Физико-химические характеристики компонентов гетерогенной системы и $pH_{\text{опт. сорбции}}$ на оксигидратах кремния (IV), олова (IV) и титана (IV)

Характеристика сорбента					Характеристика сорбата				$pH_{\text{опт. сорбции}}$		
Оксид	$C_{\text{онгрупп}} \text{ ммоль/М}^2$	$pH_{\text{Т.н.з.}}$	pK_1	pK_2	Me	$pK_{\text{гидр}}^{Me^{n+}}$	$pK_{\text{гидр}}^{Me(OH)^{n-1}}$	$pH_{\text{Me(OH)n}}$	SiO ₂	SnO ₂	TiO ₂
SiO ₂	8-9	2,5-3,5	5,8	7,0	Bi	1,30	2,40	1,0	4	-	4
SnO ₂	2-10	3,8-5,0	7,3	9,4	Ti	-0,7	0,26	1,0	4	3	-
TiO ₂	2-10	4,0-5,0	7,1	10,0	Ga	2,90	4,50	3,0	4	3	5
					In	3,50	5,10	4,5	4	5	5
					Al	5,00	6,00	5,0	4	5	5
					Fe	2,58	5,61	4,0	6	4	4*
					Ni	9,00	-	8,0	8	8	8*
Co	9,80	-	9,0	8	8	8*					

*Данные по сорбции Fe, Ni, Co на поверхности ГДТ взяты из литературы для сравнения [7].

Несколько иная картина (рис. 2) сорбционного поведения на оксигидратах характеризует элементы, гидролиз которых начинается в кислой области ($pH = 0 \div 5$, табл. 1). В отличие от Ni(II) и Co(II), сорбционное извлечение ЛГЭ в разной степени интенсивности происходит во всей исследуемой области pH (1 ÷ 9). Причем все без исключения ЛГЭ замечено сорбируются (25 ÷ 65%) даже при pH 1, а практически полное извлечение ЛГЭ, кроме Fe(III), происходит в области pH 3 ÷ 5, т. е. вблизи значения $pH_{\text{Т.н.з.}}$ соответствующего оксигидрата (табл. 1). Для ряда элементов (Al, Ga и Fe) при $pH > 6$ (особенно для ГДО и ГДТ) происходит снижение сорбции в пределах 30–50%. Можно предположить, что такое понижение сорбции для данных элементов связано с образованием

анионных гидроксоформ, что и обуславливает их отталкивание от частично депротонированных гидроксогрупп поверхности.

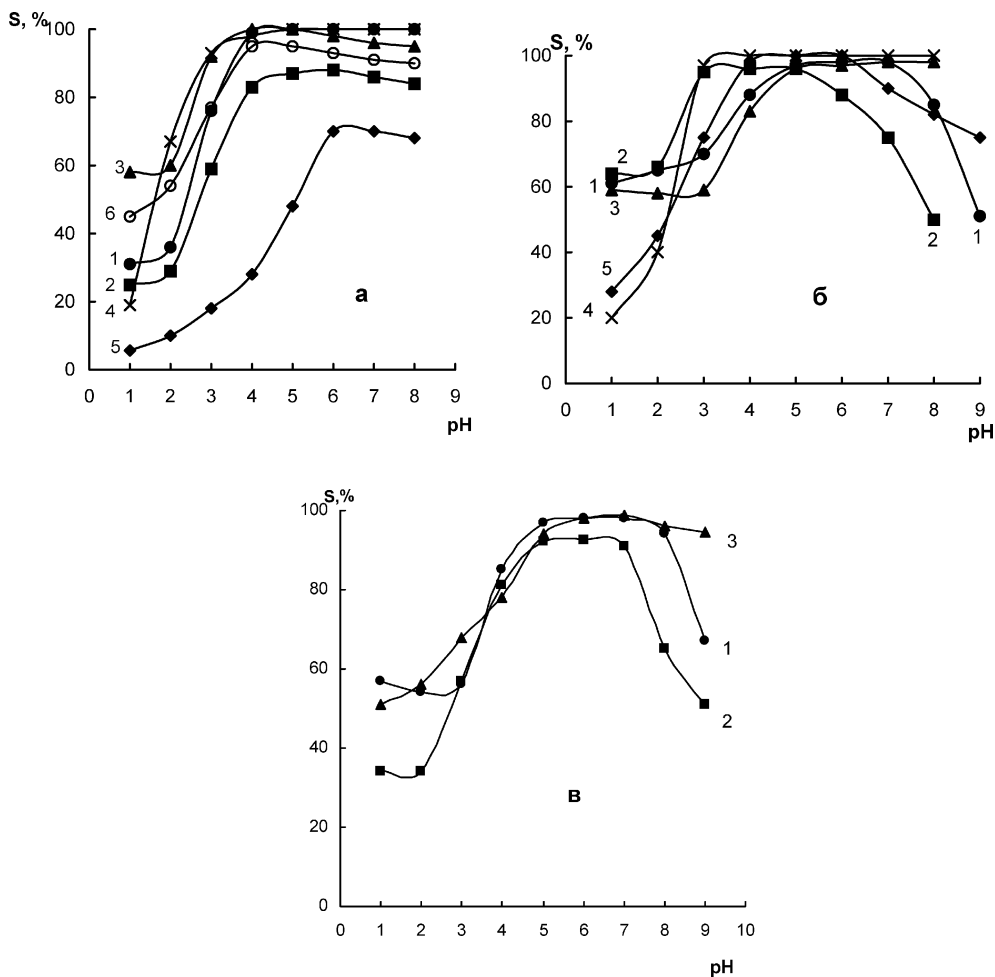
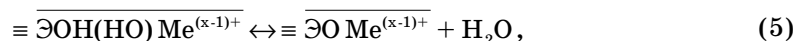
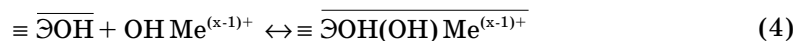
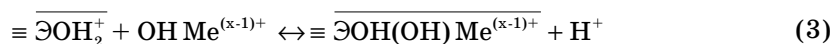
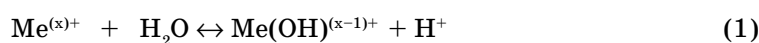


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 1 — Al (III), 2 — Ga (III), 3 — In (III), 4 — Ti (IV), 5 — Fe (III), 6 — Bi (III) от pH раствора оксигидратами: а) А-300; б) ГДО; в) ГДТ

Учитывая вышесказанное, можно с уверенностью считать, что основной сорбционно-активной формой всех исследуемых элементов является нейтральная гидроксоформа $Me(OH)_n$, наличие которой в растворе обуславливает их максимальное извлечение оксигидратами. Однако, для ЛГЭ, как видно из рис. 2, механизм сорбции усложняется: с одной стороны, наблюдается заметное извлечение в кислой области (pH 1–2), а с другой стороны — значение pH_{opt} сорбции близко значению $pH_{Т.Н.З.}$ сорбента и не всегда соответствует pH образования нейтральной формы металла в растворе $Me(OH)_n$ (табл. 1).

Известно [2], что частичная, а порой и заметная сорбция элементов в кислой области до $pH_{Т.Н.З.}$ является проявлением так называемого кажущегося ионного обмена, который тесно связан с процессами как протонизации поверхностных гидроксогрупп, так и с процессами акватации катионов металлов в приповерхностном гидратном слое с образованием соответствующих гидроксоформ (приповерхностный гидролиз).

В нашем случае за сорбцию ЛГЭ из кислых сред, соответствующих $pH < pH_{Т.Н.З.}$ ответственны катионные гидроксокомплексы, способные к кажущемуся ионному обмену в кислых средах, осложненному процессами акватации ионов металлов в приповерхностном слое сорбента согласно приведенным уравнениям:



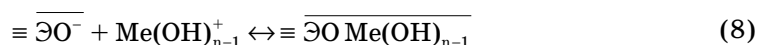
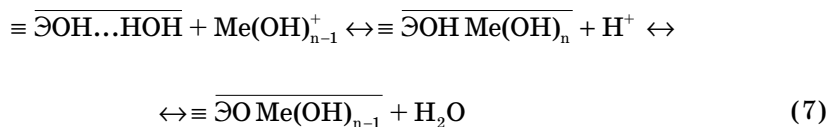
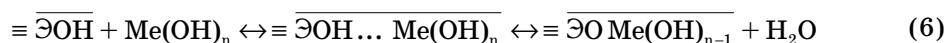
где Э — Si, Sn, Ti.

Очевидно, что относительное содержание катионов и гидроксокаатионов ЛГЭ обуславливает различие в степени извлечения их оксигидратами из кислых сред ($pH \approx 1$).

Сравнение степени извлечения элементов подгруппы алюминия при $pH < pH_{Т.Н.З.}$ поверхностью оксигидратов ($S_{A-300, Al} \approx 30\%$, $S_{ГДТ, Al} \approx 50\%$, $S_{ГДО, Al} \approx 60\%$, $S_{A-300, Ga} \approx 25\%$, $S_{ГДТ, Ga} \approx 35\%$, $S_{ГДО, Ga} \approx 60\%$, $S_{A-300, In} \approx S_{ГДТ, In} \approx S_{ГДО, In} \approx 60\%$) показало, что чем больше значение pK_1 оксигидрата, тем больше сродство данного сорбента к катионным гидроксокомплексам элемента. Таким образом, оксигидраты по эффективности сорбции в кислых средах можно расположить в ряд: ГДО > ГДТ > А-300. Необходимо отметить, что ГДО как сорбент с наибольшим значением pK_1 , т. е. с более выраженными основными свойствами поверхностных групп, нивелирует разницу сорбционной активности Al, Ga, In: степень извлечения ($S \approx 60\%$) указанных элементов в условиях данной кислотности не зависит от кислотно-основных свойств сорбата. В случае ГДТ и А-300 при $pH < pH_{Т.Н.З.}$ по склонности вступать в кажущийся ионный обмен элементы можно расположить в ряд $In > Al > Ga$, который соответствует ряду основности этих элементов. При этом индий в данной области pH независимо от кислотно-основных свойств сорбентов сорбируется на 60%, по сравнению с алюминием и галлием. Что же касается практически полного извлечения ЛГЭ вблизи $pH_{Т.Н.З.}$ (3 ÷ 5) для исследуемых оксигидратов, однозначно можно утверждать, что сама гетерогенная система еще в большей степени проду-

цирует образование нейтральных гидроксоформ, которые и являются преимущественно сорбционно-активными, а сам процесс сорбции заканчивается образованием поверхностного комплекса за счет ковалентного связывания, т. е. хемосорбцией. Однако, в этих условиях не исключен и классический ионный обмен, интенсивность которого связана с кислотностью (лабильностью) протона гидроксогруппы сорбента. С превышением $pH_{Т.н.з.}$ поверхности, происходит частичное депротонирование гидроксогрупп и, как следствие, некоторое увеличение сорбции за счет электростатического взаимодействия не полностью гидролизированных катионных гидроксокомплексов с частично отрицательно заряженными адсорбционными центрами типа $\equiv \overline{EO}^-$. При этом, очевидно, что максимальная сорбция исследуемых ЛГЭ оксигидратами является отражением суммарного процесса отдельных стадий: ковалентного связывания, классического ионного обмена, образования Н-связей, а также слабых электростатических сил взаимодействия с разной вероятностью протекающих на поверхности.

В общем, схему взаимодействия адсорбционных центров оксигидратов с сорбционно-активными формами исследуемых элементов вблизи $pH_{Т.н.з.}$ можно представить в виде следующих уравнений:



Следует подчеркнуть, что указанные равновесные процессы являются составляющими единого процесса сорбции, а их вклад (соотношение) будет определяться величинами кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы. Однако, несомненно, во всех случаях наиболее сорбционно-активной формой является нейтральная молекула $Me(OH)_n$, вследствие отсутствия электростатического барьера при ее подходе к нейтральной поверхности оксигидрата, а конечным продуктом сорбции, как правило, является ковалентно связанный поверхностный гидроксокомплекс.

Влияние кислотно-основной природы оксигидрата на сорбцию ЛГЭ можно продемонстрировать на примере галлия, для которого максимальное извлечение на аэросиле устанавливается при $pH = 5$, а на ГДО полное извлечение наступает значительно раньше, уже при $pH = 3$. Полученные данные могут свидетельствовать о неодинаковом вкладе различных механизмов сорбции в процесс извлечения галлия гидратированными диоксидами олова, кремния и титана. С точки зрения возможности образования поверхностного комплекса

с гидроксогруппами оксигидратов, наиболее кислотный $\text{Ga}(\text{OH})_3$ имеет преимущество перед гидроксидами элементов-аналогов [6]. Действительно, в соответствии с представлениями о комплексобразовании, как о процессе кислотно-основного взаимодействия [2, 6], вероятность образования комплекса на поверхности тем больше, чем значительнее различия кислотно-основных характеристик сорбента и сорбата. Разница между $\text{p}K_1(\text{ГДО})$, $\text{p}K_2(\text{ГДО})$ и $\text{p}K_{\text{гидр.}}$ форм галлия (табл. 1) более значительна ($\Delta\text{p}K_{1\text{ГДО,Ga}} = 2,8$, $\Delta\text{p}K_{2\text{ГДО,Ga}} = 4,7$), чем аналогичная разница для $\text{p}K_{\text{гидр.}}$ алюминия ($\Delta\text{p}K_{1\text{ГДО,Al}} = 1,3$, $\Delta\text{p}K_{2\text{ГДО,Al}} = 3,2$) и индия ($\Delta\text{p}K_{1\text{ГДО,In}} = 2,2$, $\Delta\text{p}K_{2\text{ГДО,In}} = 4,1$), что и обуславливает, по-видимому, больший вклад механизма комплексобразования в общий сорбционный процесс галлия согласно вышеприведенным уравнениям 6, 7.

Для подтверждения сказанного на примере Ga и Al изучена их десорбция с поверхности исследуемых сорбентов дистиллированной водой, растворами солей аммония и щелочных металлов, а также растворами серной кислоты с концентрацией в пределах $0,01 \div 1$ моль/л. Обычно используемые для десорбции ионообменно поглощаемых элементов, растворы разной концентрации солей щелочных металлов или аммония в данных случаях оказались не эффективны, так как десорбция рассматриваемых ионов сопряжена со значительными трудностями и не превышает 10% при объеме элюентов более 100 мл. Заметная десорбция рассматриваемых элементов достигается лишь при использовании достаточно концентрированных растворов серной кислоты равных 1 моль/л (рис. 3). Из рис. 3 видно, что при использовании 100 мл 1М H_2SO_4 максимальная степень элюирования — около 60%, возможна в случае Al с поверхности А-300 и ГДО и в пределах ~50% для ГДТ. Иная картина наблюдается для Ga: максимум десорбции ~30% возможен с поверхности А-300 и всего около 10% с поверхности ГДО и ГДТ. В то же время, если провести сравнение хода кривых десорбции, расположенных в пределах участков I и II, то следует отметить, что первые 50мл 1М H_2SO_4 элюируют большую часть максимально возможных количеств сорбированных алюминия и галлия. Так в случае Al в зависимости от рассматриваемого оксигидрата десорбция лежит в пределах $45 \div 55\%$, а галлия всего $10 \div 20\%$. При этом даже при значительном увеличении объема элюента до 100мл десорбция Ga в случае ГДО и ГДТ остается на уровне ~10%, что свидетельствует о его более прочном закреплении на поверхности исследуемых оксигидратов по сравнению с алюминием, вследствие образования поверхностных комплексов согласно уравнениям 6, 7. Для алюминия, по-видимому, оба предложенных механизма в динамическом режиме взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами равновероятны. При этом, как видно из результатов десорбции алюминия и галлия, на соотношение вкладов различных сил в ионный обмен и комплексобразование в целом формирующих сорбционный процесс, влияет не только природа сорбата, но и изменение кислотно-основных характеристик сорбентов (табл. 1).

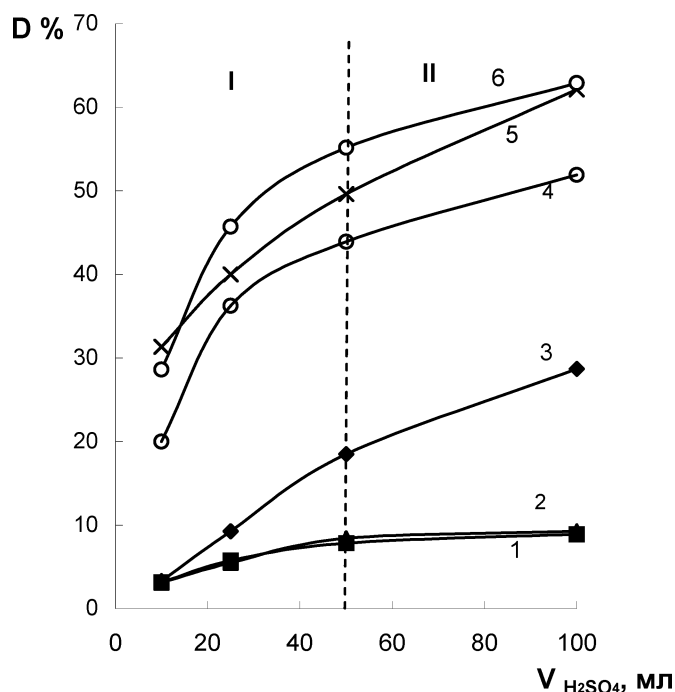


Рис. 3. Зависимость степени десорбции 1, 2, 3 — галлия и 4, 5, 6 — алюминия с поверхности 3, 6 -А-300, 2, 5 — ГДО и 1, 4 — ГДТ 1 М раствором H_2SO_4

Предлагаемый механизм адсорбции ЛГЭ оксигидратами подтверждается полученными нами ранее термодинамическими расчетами [10], свидетельствующими, что чем более склонен элемент к гидролизу, тем существеннее вклад ковалентного связывания в адсорбцию. При этом, вследствие дополнительного гидролиза ЛГЭ в приповерхностном слое сорбента, в определенной степени нивелируются отличия кислотно-основных характеристик их ионно-молекулярных форм.

Для доказательства факта приповерхностного гидролиза ЛГЭ нами, на примере сорбции Al, Ga, In аэросилом А-300, проведены кинетические исследования (табл. 2). Необходимо отметить, что аэросил А-300 характеризуется отсутствием пор, поэтому влиянием внутридиффузионных процессов при сорбции Al, Ga, In можно пренебречь, а лимитирующей стадией сорбции можно считать внешнюю диффузию.

Действительно, поверхность аэросила А-300 в значительной степени акватирована и поэтому сорбционноактивные формы Al, Ga, In, прежде чем проникнуть к сорбционным центрам вынуждены диффундировать сквозь ряд образовавшихся на поверхности гидратных слоев. При этом, по-видимому, на границе раздела аэросила с водным раствором исследуемых элементов молекулы воды активно участвуют в гидролитических процессах с легкогидролизуемыми элементами подгруппы алюминия. Данная стадия, вероятно, и оказывает лимитирующее влияние на кинетику сорбции Al, Ga, In аэросилом А-300. Определяющее влияние процессов акватации

и гидролиза в приповерхностном слое на кинетику сорбции исследуемых элементов аэросилом А-300 подтверждается прямолинейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе (табл. 2) и склонностью элементов к гидролизу с образованием конечной нейтральной формы, характеризующейся соответствующей константой равновесия $pK_{\text{гидр}}\text{Me}(\text{OH})_{n-1}^+$ (рис. 4). Увеличение времени установления адсорбционного равновесия для Al до 20 минут по сравнению с Ga (5 минут) на аэросиле А-300 с увеличением $pK_{\text{гидр}}\text{Me}(\text{OH})_{n-1}^+$ можно объяснить более длительным прохождением процесса акватации менее склонного к гидролизу алюминия, что тормозит процесс установления равновесия в данной гетерогенной системе.

Таблица 2

Эффективность сорбционного извлечения Al, Ga, In аэросилом А-300

Условия сорбции: $m_c = 0,1 \text{ г}$; $V = 25 \text{ мл}$; $t = 18 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Параметры сорбции	Элемент		
	Ga	In	Al
T, мин.	5	10	20
S, %	90	100	90

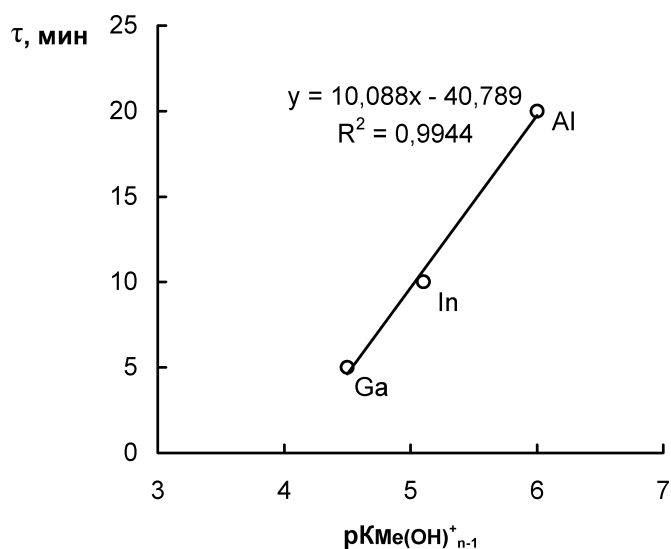


Рис. 4. Связь времени установления равновесия в гетерогенных системах "аэросил А-300 — растворы Al, Ga, In" с величиной $pK_{\text{гидр}}\text{Me}(\text{OH})_{n-1}^+$.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных рассмотрены общие закономерности сорбции $\text{V}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ гидратированными оксидами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV), с учетом вклада индивидуальных кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы в формирование механизма сор-

бции и оптимизации ее основных параметров. Показано, что изменение соотношения вкладов электростатической и химической составляющих общего сорбционного процесса в целом определяется кислотно-основными свойствами адсорбционных центров оксигидратов и способностью ионов элементов к гидролизу. Причем, в случае ЛГЭ необходимо учитывать возможность дополнительного приповерхностного гидролиза. При этом, так как ионный обмен, комплексообразование и гидролиз являются функциями соответствующих кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы, то в дальнейшем возможно получение количественной зависимости между параметрами, характеризующими эффективность сорбционного извлечения, и кислотно-основными свойствами исследуемых элементов и оксигидратов.

Литература

1. Печенюк С. И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // Успехи химии. — 1992. — Т. 61, вып. 4. — С. 711–733.
2. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидроксидами. — М.: Атомиздат, 1975. — 198 с.
3. Артюхин П. И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. — 1982. — Вып. 1. — С. 53–59.
4. Мелихов И. В., Бордоносова Д. Г., Сичейкин Г. И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Усп. химии. — 2002. — Т. 71, вып. 2. — С. 159–178.
5. Чеботарев А. Н., Зеленая Е. А., Ковальчук Т. Н. Сорбция ванадия (V) и молибдена (VI) гидратированными диоксидами олова (IV) и кремния (IV) // Ж. прикл. химии. — 1998. — № 4. — С. 579–584.
6. Новиков А. И., Егорова Л. А., Пак Г. Зависимость между гидролизом элементов группы III-A и их сорбцией оксидом железа (III) // Ж. аналит. химии. — 1977. — Т. 32, вып. 11. — С. 2162–2167.
7. Шабанов Е. В. Исследование сорбции неорганических ионов на гидратированном диоксиде титана анатазного типа: Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. — Одесса, 1983. — 222 с.
8. Новиков А. И., Хамидов Б. О., Ахмедов Х. Соосаждение кобальта с гидроокисью циркония // Ж. аналит. химии. — 1974. — Т. 29, вып. 12. — С. 2443–2445.
9. Новиков А. И., Стеценко В. Я. Расчет зависимости сорбции ионов на оксидах гидроксидов металлов от pH среды по логистической кривой. I. Сорбция катионов // Радиохимия. — 1984. — Т. 26, № 6. — С. 759–764.
10. Чеботарьов О. М., Рахлицька О. М., Паладенко Т. В. Термодинаміка сорбції елементів підгрупи алю-мінію оксигідратами силіцію (IV), стануму (IV) і титану (IV) // Вісник ОНУ. — 2002. — Т. 6, вип. 7. — С. 30–36.
11. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
12. Плетнев Р. Н., Иванов А. А., Клещев Д. Г. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. — М.: Наука, 1986. — 160 с.
13. Чеботарев А. Н., Маркова В. Г., Нгуен Данг Дык. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов // Укр. хим. журнал. — 1991. — Т. 57, № 10. — С. 1073–1076.
14. Гунько В. М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // Теор. и эксп. химия. — 2000. — Т. 36, № 1. — С. 1–27.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 234 с.

О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, А. Г. Ковальова

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**СОРБЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ, ЩО ЛЕГКО ГІДРОЛІЗУЮТЬСЯ,
ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ СИЛІЦІЮ (IV), СТАНУМУ (IV)
ТА ТИТАНУ (IV)**

Резюме

Досліджені сорбційні властивості оксигідратів силіцію, стануму та титану по відношенню до елементів, що легко гідролізуються — Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV), Bi (III), Fe (III), а також елементів, які гідролізуються в лужній області рН — Ni (II), Co (II), в залежності від рН середовища та часу контакту фаз. Встановлено, що елементи, які легко гідролізуються, на відміну від Ni (II) і Co (II), беруть участь в додатковому приповерхневому гідролізі на оксигідратах. При цьому досліджуванні оксигідрати нівелюють різницю кислотно-основних властивостей гідроксоформ елементів, що легко гідролізуються. Показано, що внесок комплекоутворення в загальний сорбційний процес залежить від кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи, що позначається на значенні pH_{opt} .

Ключові слова: сорбція, оксигідрати, елементи, що легко гідролізуються, гетерогенний гідроліз, кислотно-основні властивості.

A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya, A. G. Kovaleva

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, 65026, Odessa, Ukraine

**THE SORPTION OF EASILY HYDROLYZED ELEMENTS BY
HYDRATED SILICON (IV), TIN (IV) AND TITANIUM (IV) OXIDES**

Summary

The sorption properties of silicon (IV), tin (IV) and titanium (IV) oxides towards easily hydrolyzed elements - Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV), Bi (III), Fe (III) as well as for comparison towards elements hydrolyzed in an alkaline pH area - Ni (II), Co (II) are studied depending on a medium pH and a phases contact time. It is stated the easily hydrolyzed elements, in contrast to Ni (II), Co (II), to undergo an additional surface hydrolysis on the oxyhydrates involved. At the same time these oxyhydrates fairly grade the differences in the acid-basic properties of easily hydrolyzed elements hydroxofoms. It is shown the contribution of a complex-formation to the common sorption process to depend on the acid-basic characteristics of components of heterogeneous system having effect on pH_{opt} of sorption.

Keywords: sorption, oxyhydrates, easily hydrolyzed elements, heterogeneous hydrolysis, acid-basic properties.