

УДК 544.313:544.723:546.282

О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Т. В. Паладенко
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

ТЕРМОДИНАМІКА СОРБЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ АЛЮМІНІЮ ОКСИГІДРАТАМИ СИЛІЦІЮ(IV), СТАНУМУ(IV) І ТИТАНУ (IV)

Досліджені сорбційні властивості оксидів силіцію, стануму і титану по відношенню до алюмінію, галію, індію при рН 4 в інтервалі температур 20-40 °С. Встановлено, що зі збільшенням основності поверхневих груп оксигідратних сорбентів і схильності металів до гідролізу стає помітніше внесок комплексоутворення в загальний сорбційний процес. Розраховані величини термодинамічних функцій, що характеризують цей процес. На підставі розгляду отриманих величин обговорено механізм сорбції.

Ключові слова: термодинаміка, сорбція, оксигідрати, підгрупа алюмінію.

Незважаючи на значні успіхи у вивченні сорбції елементів на гідратованих оксидах [1], багато питань цієї важливої проблеми усе ще залишаються невирішеними. Зокрема, не існує єдиного підходу до опису механізму сорбції і, як наслідок, можливості прогнозування умов і результатів адсорбції катіонів металів оксигідратами, що мають ряд переваг перед органічними сорбентами і сорбентами, які утворюють хелати [2]. Природа процесів сорбції неорганічних речовин на гідратованих оксидах, як показує аналіз літературних даних, має складний характер: ці процеси пояснюються в основному іонним обміном [3, 4], хоча є відомості про можливість утворення координаційних (у тому числі водневих) зв'язків між іонами металів і гідроксильними групами сорбентів [5-9]. Причому обидва ці процеси можуть протікати одночасно і, як показано в роботах [1, 7], внесок електростатичної і ковалентної складових у загальний сорбційний процес залежить від кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи.

Додаткову інформацію про природу взаємодії сорбату із сорбентом можна одержати при аналізі термодинамічних характеристик адсорбції. Однак, експериментальні труднощі дослідження термодинаміки сорбції мікрокількостей елементів, які легко гідролізуються на оксигідратах обумовлені необхідністю строгої стабілізації всіх умов, що впливають на сорбцію, у тому числі підтримкою заданої температури на всіх стадіях експерименту. Крім цього є багато невирішених теоретичних питань і в термодинаміці процесів комплексоутворення, у тому числі гідролізі [10], не говорячи вже про вплив температури на зміни властивостей оксидних сорбентів. Очевидно, внаслідок зазначених причин, у літературі недостатньо уваги приділяється термодинаміці сорбції неорганічних катіонів на оксигідратах, за винятком окремих робіт. Так, подібні дослідження були проведені на оксигідратах стануму [8], цирконію [9], ферруму [11].

Тому метою даної роботи була оцінка термодинамічних параметрів, що характеризують процес сорбції неорганічних іонів, зокрема металів, які легко гідролізуються Al(III), Ga(III), In(III) оксигідратами силіцію (IV) (аеросил А-300), стануму (IV) (α -форма), титану (IV) (анатазного типу), з урахуванням кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи.

Матеріали і методи дослідження

Фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження наведені в табл. 1, де pK_1 і pK_2 – відповідні константи кислотної дисоціації поверхневих гідроксильних груп, Т.Н.З – точка нульового заряду.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики компонентів гетерогенної системи

Сорбент					Сорбат		
Оксид	$C_{OH_{груп}}$ ммоль/м ²	Т.Н.З.	pK_1	pK_2	Рівноважні форми	$pK_{гидр.}$	Вміст при рН 4, %
SiO ₂	8-9	2,5-3,5	5,8	7,0	Al ³⁺	5,0	90
					Al(OH) ²⁺	5,5	10
					Al(OH) ₂ ⁺	6,0	-
					Al(OH) ₃	9,4	-
					Al(OH) ₄ ⁻	-	-
SnO ₂	2-10	3,8-5,6	7,1	9,2	Ga ³⁺	2,9	-
					GaOH ²⁺	3,7	20
					Ga(OH) ₂ ⁺	4,5	60
					Ga(OH) ₃	6,8	20
					Ga(OH) ₄ ⁻	10,3	-
					Ga(OH) ₅ ²⁻	11,7	-
TiO ₂	2-10	2-5	7,0	10,1	In ³⁺	3,5	20
					InOH ²⁺	4,0	50
					In(OH) ₂ ⁺	5,1	30
					In(OH) ₃	14,1	-
					In(OH) ₄ ⁻	-	-

Сорбцію досліджуваних металів проводили в статичних умовах на установці механічного струшування з термостатом відкритого типу Ерап-357 при постійному перемішуванні (частота 150 циклів·хв⁻¹) протягом 40 хвилин, з розчинів із рН 4, який встановлювали додаванням різних об'ємів H₂SO₄ і NaOH (0,1 моль·л⁻¹), при співвідношенні Т:Р=1:250 і температурах 293 К, 303 К, 323 К. Дані умови сорбції були визначені в результаті спеціально проведених досліджень і відпові-

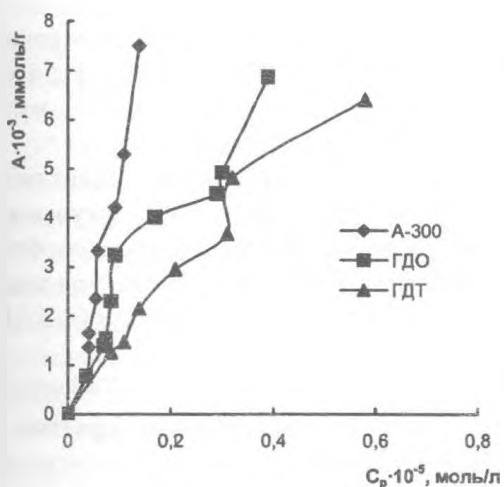
дають оптимальним параметрам сорбційної взаємодії. Час сорбції мікроконцентрацій Al, Ga, In оксидними сорбентами достатній для встановлення рівноважного стану в зазначених системах. Дослідження проводили в інтервалі концентрацій елементів $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль-л⁻¹, де алюміній, галій та індій існують тільки у формі мономірних часток [12]. Величину адсорбції обчислювали по різниці концентрацій вихідного розчину сорбату і розчину після сорбції. Концентрації досліджуваних металів визначали спектрофотометрично: алюміній – із хромазуролом S, галій – з ксиленоловим оранжевим, індій – з піридилазорезорцином [13].

Результати досліджень

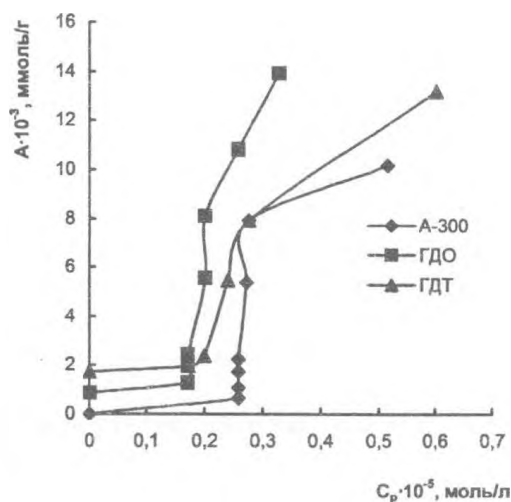
Результати адсорбційних вимірів при температурі 293 К наведені на рисунку. Як видно, форма ізотерм сорбції алюмінію, галію, індію оксигідратами силіцію, стануму і титану має складний вид і при підвищенні температури форма їх не змінюється. При цьому тип ізотерм залежить від кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи. Це чітко видно з порівняння ізотерм сорбції кожного досліджуваного металу. Якщо для алюмінію характерний змішаний S(L)-тип ізотерм за класифікацією Джайлса [14], то при переході до індію, й особливо до галію, їх вид змінюється і наближається до S(H)-типу. S-тип ізотерм, як відомо, свідчить про те, що сорбат прагне розташуватися на поверхні сорбенту у вигляді полішарів, що може відповідати молекулярній сорбції нейтральних форм досліджуваних металів. Приймаючи до уваги іонно-молекулярний склад сорбату, стан поверхневих груп оксигідратів, з урахуванням кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи, механізм адсорбційної взаємодії Al, Ga, In з поверхнею сорбентів можна представити як суму декількох процесів: іонний обмін, комплексоутворення, утворення водневих зв'язків. Причому, ймовірно, в залежності від кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи переважає той чи інший механізм.

У випадку сорбції алюмінію (рис.а) змішаний S(L)-характер ізотерм свідчить про значний внесок іонного обміну в загальний сорбційний процес на всіх оксидах. Даний факт можна пояснити, на наш погляд, з позицій гідролізу іонів алюмінію. Відомо, що при рН 4 алюміній знаходиться в розчині в основному у вигляді Al^{3+} і $Al(OH)^{2+}$, причому негідролізований катіон є переважним видом в умовах проведення експериментів (табл. 1). Індію і галій у даних умовах більш гідролізовані, і тому, як видно з аналізу ізотерм (рис. б, в), при їхній сорбції підвищується внесок ковалентних сил у загальний сорбційний процес, що відбивається на зміні форми ізотерм у S(H)-тип. При цьому, очевидно, можливе утворення водневих чи мостикових зв'язків між гідроксильними групами оксигідратних сорбентів і гідратованими формами галію й індію. Причому, чим вище основність гідроксильних груп досліджуваних оксидних сорбентів, тим помітніший внесок хемосорбційних процесів, які найбільш яскраво виявляються для галію. Дійсно, відповідно до уявлень про комплексоутворення, як про процес кислотно-основної взаємодії, ймовірність утворення комплексу на поверхні тим більше, чим значніша різниця кислотно-основних властивостей сорбенту і сорбату. Різниця між рК поверхневих груп TiO_2 і рК іонно-молекулярних форм галію найбільш знач-

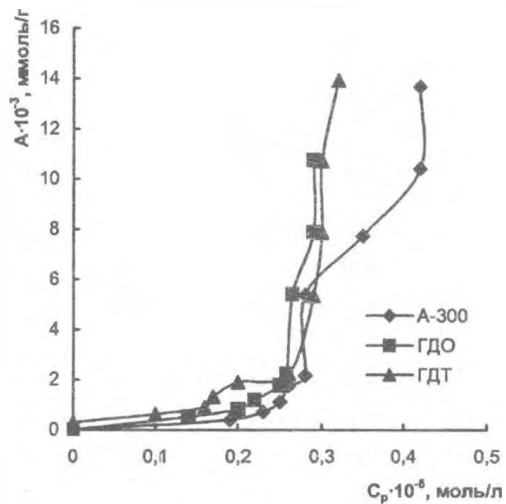
на, у порівнянні з аналогічними величинами для алюмінію та індію, що й обумовлює більший внесок механізму комплексоутворення в загальний сорбційний процес галію на оксигідраті титану.



а)



б)



в)

Рисунок. Ізотерми сорбції а) Al (III), б) Ga (III) і в) In (III) на гідратованих оксидах силіцію, стануму і титану

Таким чином, чим більша основність гідроксильних груп у ряді $TiO_2 > SnO_2 > SiO_2$ і чим вища здатність елемента до гідролізу $Ga > In > Al$, тим істотнішим є ковалентний внесок в адсорбцію в цілому.

Для більш однозначної інтерпретації отриманих ізотерм, що у своїй початковій частині (при малих концентраціях сорбату) слідує рівнянню Ленгмюра, нами були розраховані значення удаваних термодинамічних функцій ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 по рівнянню

$$RT \ln K = -\Delta H^0 + T \Delta S^0,$$

де $\Delta G^0 = -RT \ln K$ – стандартна диференційна зміна вільної енергії системи (речовини адсорбуються тим краще, чим більше ΔG^0); ΔH^0 , ΔS^0 – стандартні диференційні зміни відповідно ентальпії й ентропії системи; T – температура; K – константа рівноважного розподілу металів між адсорбентом і розчином.

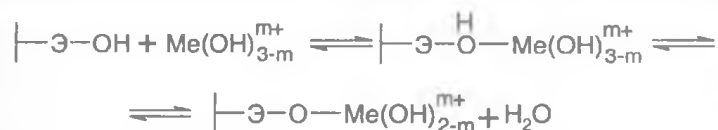
Розраховані значення термодинамічних величин наведені в табл. 2. Дані таблиці показують, що найбільшу адсорбційну ємність стосовно досліджуваних металів має гідратований оксид титану. Чисельне значення коефіцієнта адсорбції K визначається природою адсорбату й адсорбенту. З ростом температури значення константи K зменшується, що свідчить про хімічний характер сорбції Al, Ga, In оксигідратами силіцію, титану і стануму.

Таблиця 2

Зміна термодинамічних характеристик адсорбції алюмінію, галію, індію на гідратованих оксидах силіцію, титану і стануму

Метал	Сорбент	T, К	A · 10 ³ , ммоль/г	K, л/ммоль	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	$\Delta S^0 \cdot 10^2$, кДж/моль · К
Al	SiO ₂	293	1,0	6,836	-21,49	41,55	0,215
		303	1,4	6,124	-21,96	41,55	0,209
		323	2,4	2,121	-20,56	41,55	0,192
	SnO ₂	293	1,4	6,836	-21,87	35,98	0,197
		303	3,4	3,229	-20,34	35,98	0,186
		323	4,4	1,587	-19,78	35,98	0,173
	TiO ₂	293	2,7	6,768	-21,84	40,74	0,214
		303	3,3	2,951	-20,12	40,74	0,201
		323	3,9	1,772	-20,08	40,74	0,188
Ga	SiO ₂	293	0,7	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	0,8	2,252	-19,44	20,77	0,130
		323	1,6	1,619	-19,83	20,77	0,126
	SnO ₂	293	1,2	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	1,4	2,167	-19,34	20,77	0,130
		323	1,5	1,619	-19,84	20,77	0,126
	TiO ₂	293	1,9	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	2,3	2,167	-19,34	20,77	0,130
		323	2,4	1,619	-19,84	20,77	0,126
In	SiO ₂	293	0,4	4,817	-20,65	37,395	0,198
		303	0,8	3,197	-20,32	37,395	0,190
		323	2,3	0,796	-17,93	37,395	0,171
	SnO ₂	293	0,7	4,675	-20,57	39,89	0,206
		303	0,8	3,165	-20,29	39,89	0,199
		323	2,3	0,079	-17,76	39,89	0,159
	TiO ₂	293	0,8	4,769	-20,62	29,08	0,169
		303	1,0	2,100	-19,26	29,08	0,159
		323	2,0	1,603	-19,81	29,08	0,151

Зміна вільної енергії системи в результаті адсорбції Al, Ga, In на поверхні оксидних сорбентів складає порядку 17-22 кДж/моль і обумовлена зростанням ентропії системи, яка, очевидно, з надлишком компенсує несприятливі зміни ентальпії (процес адсорбції досліджуваних металів поверхнею оксигідратів ендотермічний і супроводжується поглинанням тепла). Позитивне значення ентропії системи при комплексоутворенні у фазі сорбенту пояснюється витисненням молекул води (ліганду) із внутрішньої координаційної сфери іонів досліджуваних металів, де вони знаходилися в більш упорядкованому стані, чим у розчині, що веде до збільшення числа вільних часток у системі. Значення $\Delta H^0 = 20,77 - 41,55$ кДж/моль, у межах яких змінюється ентальпія для усіх без винятку досліджуваних систем, за абсолютною величиною вище значень зміни ентальпії, характерних для чисто іонообмінних процесів (до 10 кДж/моль) [15] і відповідає енергії утворення олових чи водневих зв'язків, тобто 8-25 кДж/моль [11]. Тому одержані значення ΔH^0 дають підставу стверджувати, що іони Al, Ga, In утримуються досліджуваними оксигідратами за рахунок не тільки електростатичних, але і ковалентних сил між гідратованими формами металів і гідроксильними групами сорбентів. Приймаючи до увагу вище сказане, елементарний акт сорбції іонів Al, Ga, In оксигідратами титану, стануму і силіцію можна представити як іонний обмін, ускладнений поверхневою реакцією з утворенням олового зв'язку між поверхневими гідроксильними групами і гідроксокомплексами досліджуваних металів:



(Э— Si, Ti, Sn; Me — Al, Ga, In)

Таким чином, на підставі отриманих значень термодинамічних функцій процесу сорбції елементів підгрупи алюмінію на оксигідратних сорбентах титану, силіцію й стануму, показано, що адсорбцію цих елементів можна представити як результат іонного обміну з певним внеском ковалентної складової, значення якого визначається кислотно-основними властивостями компонентів досліджуваних сорбційних систем.

Література

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. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. — М.: Мир, 1966. — 183 с.
3. Белинская Ф.А. // Ионный обмен и ионометрия. — Л.: ЛГУ, 1988. — Вып. 6. — С.17.
4. 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.
5. Беккерман Л.И., Шаронов Г.Е. Сорбция иона алюминия поверхностью пигментного диоксида титана. // Коллоидный журн. — 1984. — Т. 13, вып. 5. — С. 1005 – 1007.
6. Белов Б.А., Семущин А.М., Кузин А.И. О сорбции галлия активной двуокисью марганца. // Ж. прикл. химии. — 1980. — Т. 53, № 8. — С. 1856 – 1858.
7. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: Дис... докт. хим. наук. — Апатиты, 1989. — 415 с.
8. Шарыгин Л.М., Перехожьева Т.Н. Исследование сорбционного равновесия ионов кобальта с гидратированной двуокисью олова. // Радиохимия. — 1978. — № 3. — С. 420 – 424.

9. Семенов М.И., Блохин А.А., Таушканов В.П. К вопросу о термодинамике и кинетике сорбции ионов меди гидратированным оксидом циркония. // Ж. прикл. химии. — 1986. — Т. 59, № 5. — С. 974 – 978.
10. Бурков К.А., Бусько Е.А., Лилич Л.С. Химия и термодинамика растворов. — Л.: ЛГУ, 1977. — Вып. 4. — С. 15 – 43.
11. Новиков А.И., Шафферт А.А. Сорбция радионуклида ^{54}Mn оксидами и гидроксидами в условиях окисления-восстановления и комплексообразования. // Радиохимия. — 1987. — № 3. — С. 356 – 360.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 190 с.
13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Химия, 1979. — 162 с.
14. Джэйлс И., Инграм Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхности твердого тела. — М.: Химия, 1986. — 480 с.
15. Гельферих Ф. Иониты. — М.: Изд-во ин. лит-ры, 1962. — 490 с.

А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, Т. В. Паладенко
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ ОКСИГИДРАТАМИ КРЕМНИЯ (IV), ОЛОВА(IV) И ТИТАНА (IV)

Резюме

Исследованы сорбционные свойства оксидов кремния, олова и титана по отношению к алюминию, галлию, индию при pH 4 в интервале температур 20-40 °С. Установлено, что с увеличением основности поверхностных групп оксигидратных сорбентов и склонности металлов к гидролизу становится заметнее вклад комплексообразования в общий сорбционный процесс. Рассчитаны величины термодинамических функций, характеризующих этот процесс. На основании рассмотрения полученных величин обсужден механизм сорбции.

Ключевые слова: термодинамика, сорбция, оксигидраты, подгруппа алюминия.

A. N. Chebotaryov, Ye. M. Rakhlitskaya, T. V. Paladenko
I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry

THERMODYNAMICS OF SORPTION OF ELEMENTS OF THE SUBGROUP OF ALUMINIUM BY OXYHYDRATES OF SILICON (IV), TIN (IV) AND TITANIUM (IV)

Summary

The sorption properties of oxides of silicon, tin and titanium in relation to aluminium, gallium, indium are studied at pH 4 in a spacing of temperatures 20-40 °C. Was set, that with magnification of basicity of surface groups oxyhydrates of sorbents and propensity of metals to hydrolysis the contribution of a complexing to common sorption process becomes more appreciable. The magnitudes of thermodynamic functions describing this process are calculated. On the basis of viewing received magnitudes the mechanism of sorption is discussed.

Keywords: thermodynamic, sorption, oxyhydrates, subgroup of aluminium.