

Т.В. Мальцева, Т.В. Яценко, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИОКСИДА МАРГАНЦА НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ОКСИГИДРАТОВ АЛЮМИНИЯ, ЦИРКОНИЯ, ТИТАНА И ОЛОВА**

Изучена адсорбция ионов K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} оксигидратами алюминия, циркония, олова и титана, а также композиционными оксигидратами, содержащими в качестве второго компонента гидродиоксид марганца (ГДМ). Обнаружено, что селективность адсорбции двухзарядных катионов как для индивидуальных, так и для композиционных оксигидратов возрастает в ряду $Al_2O_3 < ZrO_2 < SnO_2 < TiO_2$. Найдено, что введение ГДМ в структуру оксигидратов алюминия и циркония приводит к повышению величины и селективности адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} .

Оксигидратные ионообменные материалы, включающие гидратированные оксиды $MO_2 \cdot nH_2O$, гидроксиды $M(OH)_z \cdot mH_2O$ и оксигидроксиды общей формулы $M(OH)_x O_{y-x} \cdot pH_2O$ (где M — Ti, Mn, Zr, Sn) характеризуются достаточно высокими показателями химической и термической стабильности, способностью к одновременному поглощению катионов и анионов из водных растворов при высокой селективности к гидратообразующим катионам [1]. Интерес к этим материалам связан с возможностью решения важных практических задач, таких, как разделение ионных компонентов водных растворов, в частности, изотопов (например, лития), выделение радиоактивных компонентов из охлаждающей воды реакторов и природной воды, целевое извлечение ионов металлов — меди, кобальта, никеля, цинка, свинца — из разбавленных промышленных стоков, промывных вод и т.п. [2–4]. Композиционные материалы, объединяющие различные по кислотно-основным свойствам оксидные матрицы, представляют еще больший интерес. Так, было показано [5], что объединение в одном материале гидродиоксида марганца (ГДМ), обладающего высокой протонодонорной способностью поверхностных групп, с гидроксидами алюминия и циркония позволяет повысить долю катионного обмена в общей емкости при сорбции ионов Cu^{2+} из разбавленных водных растворов. Таким образом, эти материалы представляются перспективными в качестве селективной концентрирующей транспортной среды при проведении электродеионизации разбавленных растворов, содержащих ценные либо токсичные гидратообразующие катионы.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза и исследовании адсорбционных свойств как отдельных ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$), так и компо-

зиционных (включающих ГДМ) оксигидратов.

Оксигидратные аморфные материалы получали осаждением гидроксидов из растворов соответствующих солей через стадию гелеобразования с последующей обработкой. Основные сведения об использованных методах синтеза представлены в табл. 1. Сорбцию ионов K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} изучали методом отдельных навесок. Для этого навеску сорбента (0.2 г) заливали 20 мл раствора соответствующей соли (KNO_3 , $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$) и для достижения сорбционного равновесия перемешивали в течение 6 ч. Величину статической обменной емкости определяли по разнице концентраций ионов в исходных растворах (0.0025–0.2 М) до и после установления сорбционного равновесия. При обработке полученных данных использовали формулу:

$$COE = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V/G,$$

где COE — статическая емкость оксигидрата, мг-экв·г⁻¹; $C_{исх}$ — исходная концентрация раствора, г-экв·дм⁻³; $C_{равн}$ — равновесная концентрация раствора, г-экв·дм⁻³; V — объем раствора, дм³; G — навеска оксигидрата, г.

Концентрацию ионов Cu^{2+} в растворах определяли спектрофотометрическим методом на длине волны 812 нм, ионов Pb^{2+} — атомно-адсорбционным методом, ионов K^+ — пламенной фотометрией. Значения максимальной катионообменной емкости каждого оксигидрата $COE_{макс}$ и показателя распределения ионов b рассчитывали с использованием уравнения Ленгмюра. Величины удельной поверхности определяли из данных потенциометрического титрования оксигидратов в соответствии с методикой Парсонса–Зобеля [6].

Сорбционные свойства протонодонорного компонента, использованного в данной работе для синтеза композиционных оксигидратов — гидродиоксида марганца — по отношению к не-

Т а б л и ц а 1

Основные сведения о методах синтеза оксигидратных сорбентов

Оксигидрат	Исходный раствор	Осадитель	Гелеобразующие добавки	Условия сушки
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	AlCl_3 (1 М/л)	Уротропин (2 М/л) + + мочеви́на (6 М/л)	—	Азеотропная сушка (бензол)
$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SnCl_4 (1 М/л)	Уротропин (2 М/л)	—	Сушка на воздухе
$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	TiCl_4 (1 М/л)	Водный аммиак (10 %)	Лимонная кислота	"
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (1 М/л)	"	"	"
$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	KMnO_4 (5 %)	Этиловый спирт	—	"
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	AlCl_3 (1 М/л) + HCl (1 М/л)	KMnO_4	Водный аммиак (25 %)	"
$\text{SnO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SnCl_4 (1 М/л)	"	—	Азеотропная сушка (бензол)
$\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	TiCl_4 (1 М/л)	"	—	"
$\text{ZnO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ZrOCl_2 (1 М/л) + HCl (2 М/л)	"	Лимонная кислота	"

которым катионам представлены на рис. 1, а. Необходимо отметить, что значения статической обменной емкости достаточно высоки, однако селективность адсорбции двухзарядных катионов ниже, чем у некоторых других индивидуальных оксигидратов, таких как $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, б), что следует из угла наклона изотерм при малых концентрациях, а также из сравнения с изотермой адсорбции ионов K^+ .

Следует отметить, что сорбционные свойства всех изучаемых материалов по отношению к ионам K^+ достаточно близки. Однако характер зависимостей в области разбавленных растворов несколько изменяется для композиционных оксигидратов — они приобретают более вогнутый характер, что, возможно, определяется специфиче-

ским взаимодействием адсорбента и адсорбата. Это не характерно для взаимодействия оксидов с однозарядными катионами, но может наблюдаться в разбавленных растворах в случае присутствия заметного количества микропор [7]. Данные по количеству обменных групп, приходящихся на единицу поверхности индивидуальных и композиционных оксигидратов, представленные в табл. 2, показывают, что введение ГДМ в структуру изучаемых оксигидратов в большинстве случаев приводит к снижению концентрации обменных групп при повышении величин удельной поверхности в 2–3 раза, что может указывать на частичную нейтрализацию протонодонорных и протоноакцепторных групп при образовании композиционных материалов.

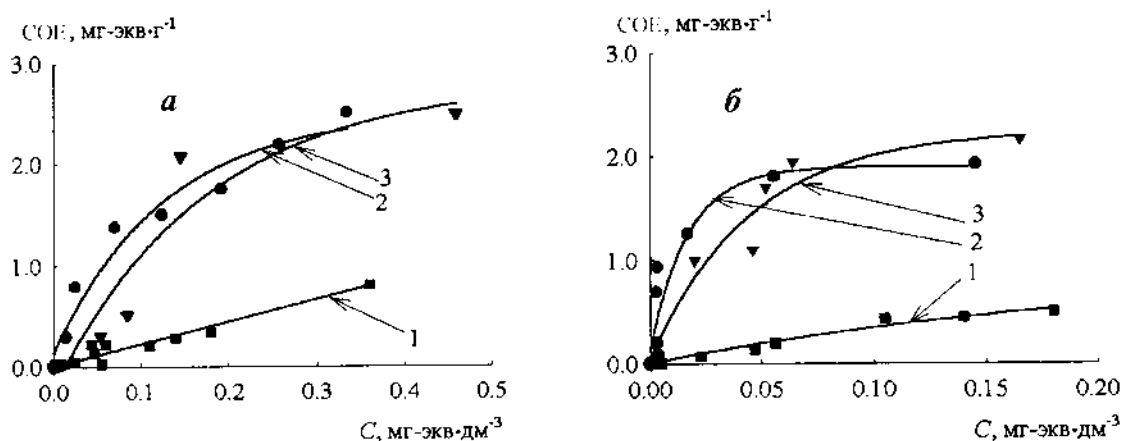


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов K^+ (1), Cu^{2+} (2), Pb^{2+} (3) индивидуальными оксигидратами $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б).

Т а б л и ц а 2

Адсорбция ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} индивидуальными и композиционными оксигидратными сорбентами

Оксигидрат	ТНЗ (KNO_3)	СОЕ _{макс} [*] мг-экв·г ⁻¹ / мг-экв·м ⁻²	$K_{эф}$		$\frac{n(H_2O^+)}{n(Cu^{2+})}$	b (Cu^{2+})	z/R^*
			Pb^{2+}/K^+	Cu^{2+}/K^+			
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	5.7	0.75 / 0.016	3.2	1.6	-0.2	5.3	48.8
$AlO_3 \cdot nH_2O$	6.5	1.48 / 0.015	5.6	4.9	-0.2	8.9	52.6
$SnO_2 \cdot nH_2O$	3.7	1.04 / 0.011	21.0	9.0	0.2	19.2	59.7
$TiO_2 \cdot nH_2O$	5.8	2.11 / 0.012	13.2	15.6	0.0	29.6	62.5
$MnO_2 \cdot nH_2O$	2.7	2.25 / 0.014	7.0	7.0	1.3	6.5	76.9
$ZrO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	5.4	0.80 / 0.003	14.5	4.9	0.0	12.4	62.9
$AlO_3 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	5.9	2.26 / 0.015	6.6	5.3	-0.1	10.9	64.8
$SnO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	4.3	1.05 / 0.005	46.0	12.0	0.5	24.0	68.3
$TiO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	4.9	1.07 / 0.005	27.7	14.9	0.7	32.8	69.7

* Отношение заряда к радиусу катиона оксигидрата (для композиционных оксигидратов рассчитывали среднее отношение, так как компоненты при синтезе вводили в мольном соотношении 1:1).

В табл. 2 представлены данные по адсорбционным свойствам индивидуальных и двойных оксигидратов, в частности, значения точек нулевого заряда (ТНЗ), максимальной емкости по двухзарядным катионам (СОЕ_{макс}) эффективных коэффициентов селективности $K_{эф}$, а также стехиометрия ионообменной реакции и коэффициенты распределения ионов (b) в соответствии с уравнением Ленгмюра. Как следует из представленных результатов, введение ГДМ в структуру изучаемых оксигидратов приводит к некоторому усреднению свойств компонентов, в частности, значений коэффициентов селективности и стехиометрии обмена. В то же время необходимо отметить очень большие различия в селективности адсорб-

ции катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} композиционными оксигидратами (рис. 2 и табл. 2) по сравнению с индивидуальными сорбентами, которые можно объяснить особенностями пористой структуры композиционных оксигидратов.

Сравнение сорбционных свойств индивидуальных и двойных оксигидратов по отношению к катионам Cu^{2+} (рис. 3) показывает, что введение ГДМ в структуру других оксигидратов в некоторых случаях приводит к снижению ($TiO_2 \cdot nH_2O$), в других ($ZrO_2 \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$) — к повышению сорбционной способности. Из полученных данных следует, что введение ГДМ в структуру оксигидратов повышает катионообменную способность у "щелочных" и понижает —

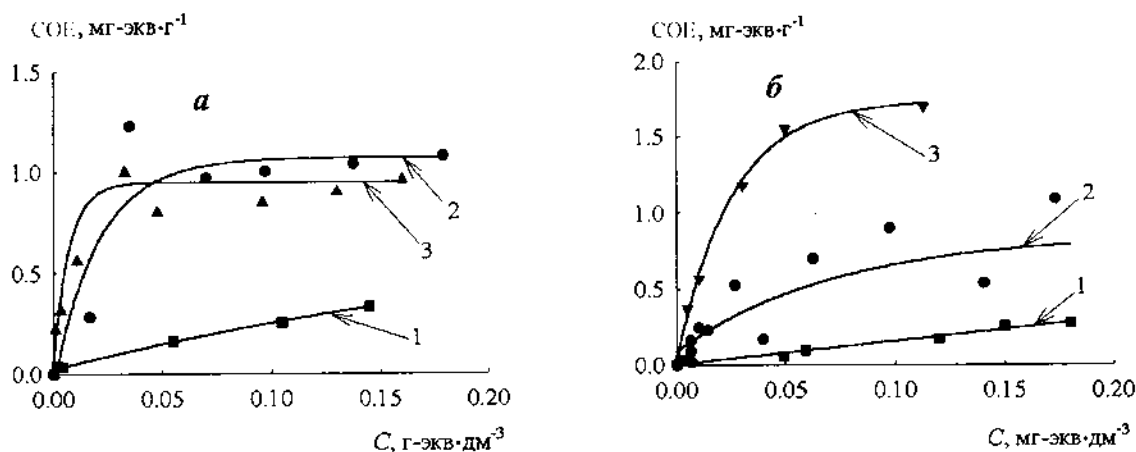


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов K^+ (1), Cu^{2+} (2), Pb^{2+} (3) композиционными оксигидратами $TiO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ (а) и $SnO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ (б).

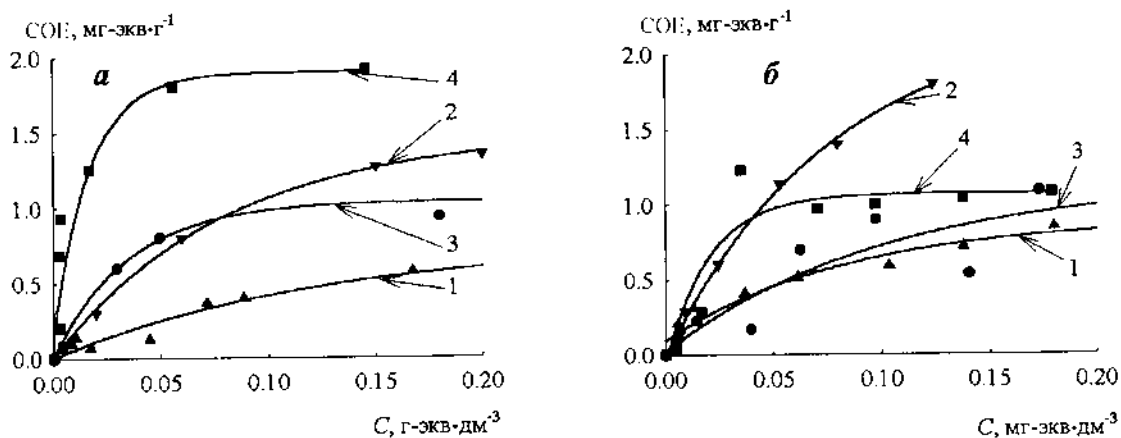


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} индивидуальными (а) и композиционными (б) оксигидратными сорбентами на основе: 1 — ZrO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — SnO_2 ; 4 — TiO_2 .

у "кислотных" оксидов. Полученные зависимости показывают повышение селективности в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{SnO}_2 < \text{TiO}_2$, а также снижение селективности сорбции двухзарядных катионов у композиционных оксигидратов на основе оксидов олова и титана. Следует отметить, что селективность адсорбции двухзарядных катионов возрастает при переходе от "щелочных" оксигидратов к "кислым" в соответствии с возрастанием ионного потенциала. Логично предположить, что это связано с соответствующим изменением значений pK поверхностного комплексобразования для различных оксидов.

Например, как следует из данных работ [8—11], для различных оксидных материалов значения pK депротонизации поверхностных групп находятся в обратной зависимости от ионного потенциала.

В заключение отметим, что значения точек нулевого заряда всех композиционных материалов смещены в область более низких значений pH , что указывает на повышение доли катионного обмена по сравнению с индивидуальными оксидами. Это же следует из данных по стехиометрии ионообменной реакции при адсорбции двухзарядных ионов. При практическом применении таких материалов, например в процессах электродеионизации разбавленных растворов, это означает повышение числа переноса и, соответственно, выхода по току извлекаемого катиона.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что введение гидроксида марганца в структуру оксигидратов циркония, алюминия, олова и титана приводит к повышению адсорбционной емкости и селективности адсорбции гидратообразующих многозарядных катионов "ще-

лочными" оксигидратами. Кроме этого, стехиометрия обмена указывает на смещение сорбционной способности в сторону преобладания катионного обмена для всех изученных композиционных оксигидратов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбцію йонів K^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} оксигідратами алюмінію, титану, цирконію та олова, а також композиційними оксигідратами, що містять в якості другого компоненту гідроксид марганцю (ГДМ). Виявлено, що селективність сорбції двохзарядних катіонів зростає в ряді Al—Zr—Sn—Ti як для індивідуальних, так і для композиційних оксигідратів. Введення ГДМ в структуру оксигідратів алюмінію та цирконію приводить до підвищення ємності та селективності адсорбції йонів Cu^{2+} та Pb^{2+} .

SUMMARY. The adsorption of K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} ions on the of aluminum, titanium, zirconium and tin (hydr)oxides was studied as well as on the composite (hydr)oxides, containing manganese (hydr)oxide (MHO) as the second component. It has been shown that selectivity of adsorption increases in row Al—Zr—Sn—Ti both for individual and composite (hydr)oxides. The addition of MHO in the structure of aluminum and zirconium (hydr)oxides results in increasing of the adsorption capacity and selectivity towards Cu^{2+} and Pb^{2+} ions.

1. Dzombak D.A., Morel M.M. // Environmental Progress. -1987. -6, № 2. -P. 133—137.
2. Clearfield A., Borton A.I., Borton L. et al. // Proc. of Int. Conf. on Ion Exch. ICIE'95. -Takamatsu (Japan). -1995. -P. 343—348.
3. House W.A. // J. Colloid Interface Sci. -1994. -№ 163. -P. 379—390.
4. Rodda D.P., Wells J.D., Johnson B.B. // Ibid. -1996. -184, № 2. -P. 564—569.
5. Мальцева Т.В., Яценко Т.В., Беляков В.Н. // Укр.

хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 26—28.

6. Adrizzone S., Spinolo G., Trasatti S. // *Electrochim. Acta.* -1995. -40, № 16. -P. 2683—2686.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
8. Foissy A., M'Pandou A., Lamarche J.M., Jaffrezic-Renault N. // *J. Colloids. Surfaces.* -1982.

-№ 5. -P. 363.

9. Ziang Z.Z., Sparks D.L., Scrivner N. // *J. Colloid Interface Sci.* -1994. № 162. -P. 244.
10. Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G. // *Ibid.* -1983. № 91. -P. 560.
11. Houchin M.R., Warren L.J. // *Ibid.* -1984. -№ 100. -P. 278.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 24.10.2005

УДК 546.732+541.49*122

Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ СИСТЕМАХ КОБАЛЬТ (II) — ФЕНАНТРОЛИН — ДИПЕПТИДЫ АЛАНИЛОВОГО РЯДА

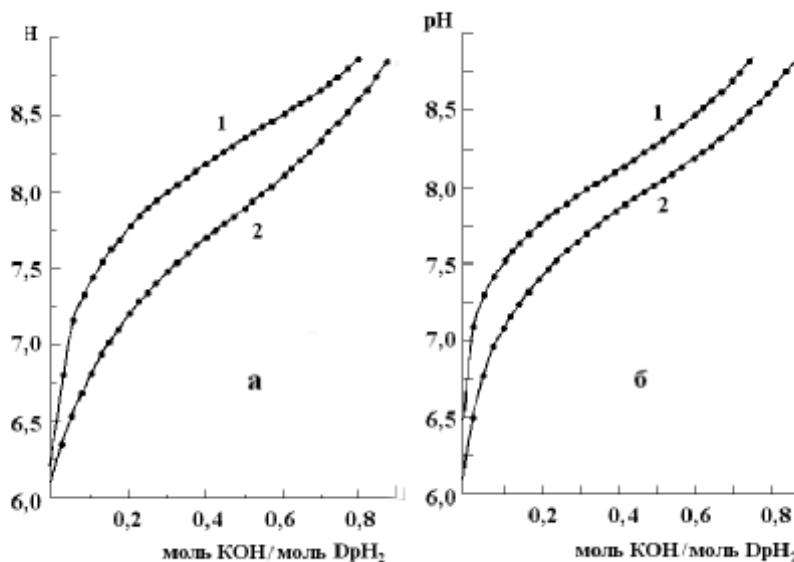
pH-Метрически изучен процесс комплексообразования в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид в инертной атмосфере при 25 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Предложена схема равновесий, включающая как образование смешанолигандных, так и однородных комплексов, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия.

Ранее [1] были изучены процессы комплексообразования в инертной атмосфере в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептиды (глицилаланин, глициллейцин). Данная работа посвящена изучению процессов комплексообразования в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид аланилового ряда (аланилаланин — Alaala, аланилвалин — Alaval, аланилнорвалин — Ala n-val, аланиллейцин — Alaleu, аланилнорлейцин — Ala n-leu).

В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта квалификации х.ч., фенантролин фирмы Chemapol квалификации ч.д.а., дипептиды фирмы Reanal, 0.1 н. раствор гидроксида калия, свободный от карбонатов. Комплексообразование изучалось pH-метрически на милливольтметре pH-121 при температуре 25 ± 0.1 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃), при различных концентрациях соли кобальта и мольном отношении Co : Phen : DpH₂ = 1:1:1. Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа IBM PC AT по методу Нелдера и Мида [2] по про-

грамме, описанной в работе [3]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [4].

На рисунке приведены кривые титрования чистых дипептидов (аланилаланила и аланилнор-



Кривые титрования раствора дипептидов (1) и смеси монофенантролинового комплекса кобальта (II) и дипептида в атмосфере аргона (2). Точки — экспериментальные данные, линии — расчетные кривые: а — Ala n-val, б — Alaala.

© Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе, 2006