

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАТИОНОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С СИЛАНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КРЕМНЕЗЕМА

**Н.Н. Власова**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164  
e-mail: natalie.vlasova@gmail.com*

*Адсорбция катионов переходных металлов из водных растворов рассмотрена с точки зрения теории комплексообразования на поверхности. Константы равновесия реакций образования поверхностных комплексов рассчитаны по данным потенциометрического титрования суспензий кремнезема, содержащих ионы металлов, и адсорбционным кривым, отражающим зависимость величин адсорбции ионов металлов от pH.*

### **Введение**

Миграция ионов металлов в природных водах и почвах существенно зависит от процессов адсорбции – десорбции на поверхности минералов и суспендированных частиц. Поверхность раздела фаз между твердым телом и водным раствором влияет на многочисленные процессы в водной среде и почвах, такие как растворение и осаждение минералов, транспорт загрязняющих и питательных веществ. Большинство минералов земной коры являются силикатами, их поверхность характеризуется наличием силанольных групп. Вследствие этого поверхность раздела фаз между кремнеземом и раствором электролита часто используется как модельная система для изучения взаимодействия между твердыми и растворенными в водной среде веществами, хотя кремнезем является слабым адсорбентом по отношению к ионам металлов по сравнению с другими оксидами. Среди растворенных веществ ионы тяжелых металлов привлекают наибольшее внимание из-за их потенциальной токсичности для окружающей среды. Взаимодействие с диспергированными частицами твердых веществ оказывает влияние на транспорт и биологические трансформации ионов тяжелых металлов. Изучению этих вопросов в последние годы уделяется большое внимание. Долгое время для количественной характеристики этих процессов использовались коэффициенты распределения ионов металлов между водной и твердой фазами. Хотя этот подход обеспечивает прямое измерение способности сорбента уменьшать концентрацию растворенного вещества, его эмпирическая природа не позволяет использовать полученные параметры для других более сложных систем. Другой подход состоит в определении термодинамических констант комплексообразования на поверхности, которые описывают сорбцию как серию специфических реакций между растворенными веществами и активными центрами поверхности [1]. Для количественного определения констант равновесия реакций комплексообразования был предложен ряд электростатических моделей: модель постоянной емкости двойного электрического слоя (ДЭС) (CCM), диффузная модель ДЭС (DDL), основная модель Штерна (BSM) и трехслойная модель ДЭС (TLM) [1 – 5].

Адсорбция ионов тяжелых металлов на кремнеземе в водной среде была предметом многочисленных исследований, большинство из которых представлены в монографии Космульского [6]. Однако выполненные исследования отражают

заинтересованность авторов как в отношении определенных кремнеземных сорбентов, так и отдельных ионов металлов. В настоящее время трудно найти работу, в которой для одного и того же типа кремнезема была бы изучена адсорбция нескольких ионов металлов в одинаковых условиях. Имеющиеся разрозненные данные по адсорбции ионов 3d-переходных металлов зачастую трудно сравнить между собой, обобщить и установить какие-либо закономерности, связывающие физико-химические и адсорбционные свойства ионов металлов. В то же время накопление систематических экспериментальных данных и их количественная оценка необходимы для создания общей базы данных, на основании которой можно было бы предсказать поведение ионов металлов в более сложных, чем простые оксиды, системах.

В настоящей работе проведено исследование адсорбции ионов двухвалентных переходных металлов на поверхности высокодисперсного кремнезема. Количественные характеристики связывания ионов металлов с силанольными группами кремнезема получены с использованием электростатической модели Штерна и программы GRFIT.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем аэросил А-300 (Degussa, Германия) с удельной поверхностью  $300 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г, хлориды металлов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  (все «ч.д.а.», Fluka, Швейцария). В качестве титранта применяли стандарт-титр  $\text{NaOH}$  (Titrisol, Merck, Германия). Все растворы и суспензии были приготовлены на бидистиллированной воде.

Потенциометрическое титрование суспензий кремнезема, содержащих хлориды металлов, проведено в термостатированном при  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  реакторе, снабженном комбинированным электродом от рН-метра Inolab pH Level 2p (WTW Германия), магнитной мешалкой и трубкой для пропускания аргона. Содержание кремнезема в суспензии составляло 10 г/л, хлоридов металлов – 0,5 ммоль/л. Суспензию титровали 0,01 М раствором  $\text{NaOH}$ . После каждого добавления щелочи суспензию выдерживали в течение 10 – 15 мин. Показания рН-метра считали стабильными, если в течение 10 мин они изменялись не больше чем на  $\pm 0,005$  рН. Измеренные величины  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}$  были пересчитаны на концентрации протонов,  $-\lg[\text{H}^+]$ , по уравнению:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg a_{\text{H}} + \lg \gamma,$$

где  $a_{\text{H}}$  – активность, а  $\gamma$  – коэффициенты активности протонов, логарифмы которых, рассчитанные по уравнению Дебая – Хюккеля [7], составляют 0,05; 0,09 и 0,11 для ионных сил 0,01; 0,05 и 0,1 М  $\text{NaCl}$  соответственно.

Адсорбция ионов металлов была изучена в статических условиях при температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Были приготовлены серии образцов с различными значениями рН в интервале от 4 до 8, содержащие 10 г/л кремнезема и 0,5 ммоль/л хлорида металла. Через суспензии постоянно пропускали ток аргона во избежание окисления ионов металлов. Значения рН этих образцов устанавливали добавлением раствора щелочи. Выдерживали суспензии в течение 1 ч и после проверки значения рН отделяли кремнезем центрифугированием (8000 об/мин, 20 мин). Концентрации ионов металлов в равновесных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (SpectrAAS-300, Varian Австралия). Величины адсорбции ионов металлов рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций и выражали в процентах адсорбции.

### **Результаты и их обсуждение**

Для количественной оценки данных потенциометрического титрования и адсорбционных исследований была использована основная модель Штерна комплексообразования на поверхности. Ранее были рассмотрены возможности различных

электростатических моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема [8]. Было показано, что основная модель Штерна адекватно характеризует протолитические свойства силанольных групп, оперируя при этом небольшим набором параметров, которые имеют определенный физический смысл.

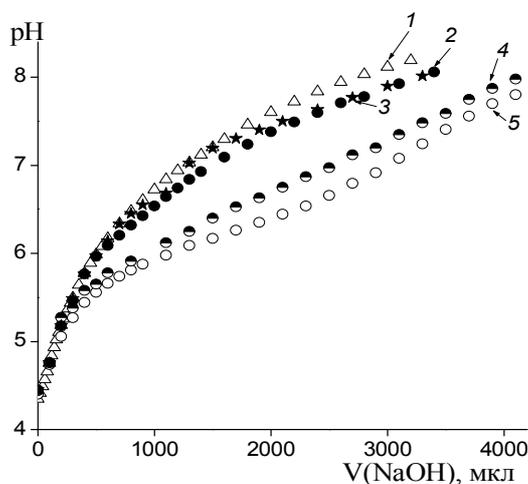
В соответствии с моделью Штерна на поверхности раздела фаз оксид – раствор электролита существует два слоя: один – для адсорбции потенциал-определяющих (0-слой) ионов и второй – для адсорбции слабо связывающихся противоионов ( $\beta$ -слой) (внутренний слой Гельмгольца, ИНР). Удельной электрической емкостью между этим слоем и плоскостью ближайшего расположения диффузного слоя (внешний слой Гельмгольца, ОНР) пренебрегают, так как потенциал  $\beta$ -слоя принимается равным потенциалу начала диффузного слоя. Эта модель требует использования нескольких параметров для описания ионизации поверхности оксида. В случае кремнезема количество этих параметров уменьшается, так как поверхность кремнезема в отличие от большинства оксидов, заряжена отрицательно во всем интервале рН от 3 до 8. Протонирование силанольных групп, если и происходит, то при очень низких значениях рН. Это допущение позволяет не учитывать реакции протонирования силанольных групп и связывание протонированных силанольных групп с анионами фонового электролита. Для количественной характеристики протолитических и адсорбционных свойств кремнезема необходимо знание таких параметров, как удельная поверхность, концентрация функциональных групп или плотность активных центров и емкость двойного электрического слоя. Обсуждению этих величин было уделено достаточное внимание в работе [8]. Величины плотности силанольных групп, констант их диссоциации и связывания с ионами натрия, а также емкости двойного электрического слоя, использованные для моделирования комплексообразования катионов переходных металлов, представлены в табл. 1. Приведены также константы гидролиза изученных ионов металлов, которые учитываются при расчетах констант равновесия реакций образования поверхностных комплексов.

**Таблица 1.** Параметры, использованные для моделирования реакций комплексообразования ионов металлов на поверхности кремнезема.

Реакции в растворе	lgK [9]				
	Cu	Zn	Co	Ni	Mn
$Me^{2+} + OH^{-} \leftrightarrow Me(OH)^{+}$ (1)	6,3	5,0	4,3	4,1	3,4
$Me^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Me(OH)_2$ (2)	11,8	11,1	9,2	9,0	5,8
$Me(H_2O)_n^{2+} \leftrightarrow Me(H_2O)_{(n-1)}(OH)^{+} + H^{+}$ (3)	-7,7	-9,0	-9,7	-9,9	-10,6
Реакции на поверхности	lgK $\pm$ 0,05 [8]				
$\equiv SiOH \leftrightarrow \equiv SiO^{-} + H^{+}$	-7,5				
$\equiv SiOH + Na^{+} \leftrightarrow \equiv SiO^{-}Na^{+} + H^{+}$	-7,0				
Концентрация силанольных групп	0,5 ммоль/г				
Емкость двойного электрического слоя	1,2 Ф/м <sup>2</sup>				

Результаты потенциометрического титрования суспензий кремнезема, содержащих ионы металлов, представлены на рис. 1, из которого видно, что кривые титрования суспензий, содержащих ионы металлов, проходят ниже, чем кривая титрования суспензии самого кремнезема. Это объясняется выделением большего количества протонов, т.е. взаимодействием ионов металлов с силанольными группами кремнезема. Наибольшее понижение кривых титрования наблюдается для суспензий, содержащих

ионы меди и цинка, промежуточное положение занимают кривые титрования суспензий в присутствии ионов никеля и кобальта, причем две последние кривые практически совпадают друг с другом.

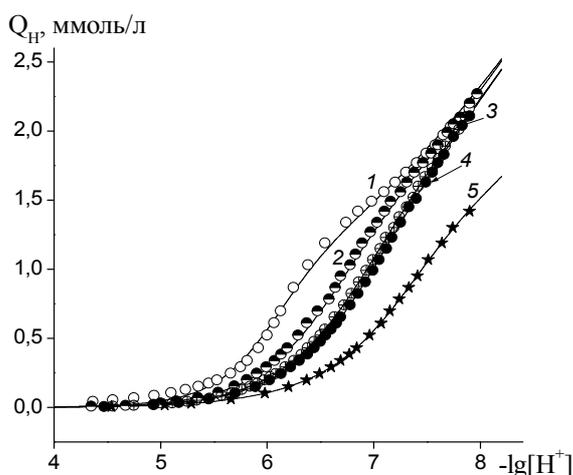


**Рис. 1.** Кривые потенциометрического титрования суспензий кремнезема (1) и его смесей с хлоридами никеля (2), марганца (3), цинка (4) и меди (5) раствором 0,01 М NaOH (ионная сила – 0,1 М NaCl). Концентрация кремнезема – 10 г/л, концентрация хлорида металла – 0,5 ммоль/л.

Полученные данные были использованы для расчета концентраций протонов, выделяющихся в раствор,  $Q_H$  (моль/л), по уравнению:

$$Q_H = \frac{(V_0 + V_B)([OH^-] - [H^+] - V_B C_B)}{(V_0 + V_B)} \quad (4)$$

где  $V_0$  – объем суспензии (л), взятый для титрования,  $V_B$  – объем добавленной щелочи (л) с концентрацией  $C_B$  (моль/л),  $[OH^-]$  и  $[H^+]$  – равновесные концентрации ионов гидроксила и протонов (моль/л), измеряемые потенциометрически. Зависимости концентрации выделяющихся протонов от pH для суспензий кремнезема, содержащих различные ионы металлов, представлены на рис. 2. Выделение протонов является следствием реакций диссоциации силанольных групп и взаимодействия их с ионами металлов.

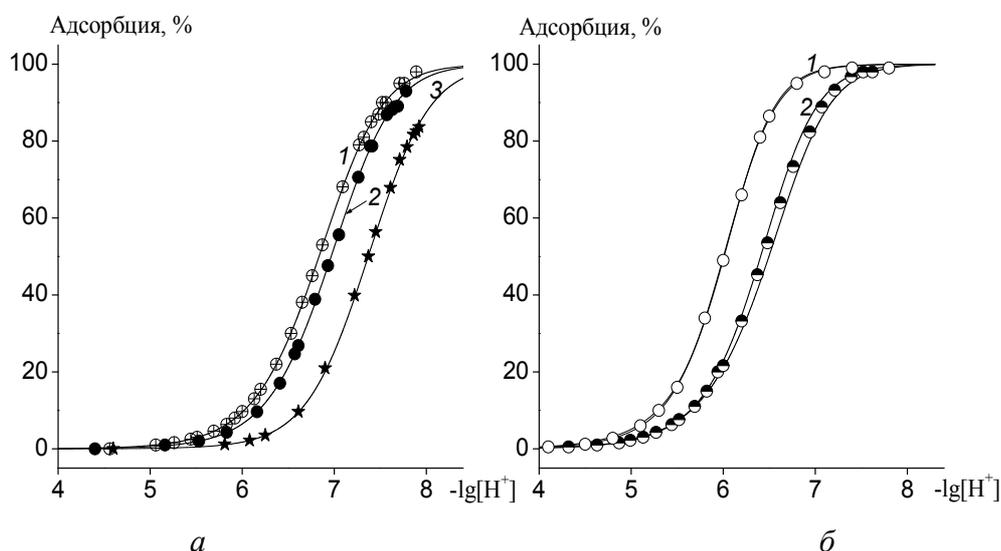


**Рис. 2.** Концентрации протонов, выделяющихся при титровании суспензий кремнезема, содержащих ионы меди (1), цинка (2), кобальта (3), никеля (4) и марганца (5) (ионная сила – 0,1 М NaCl). Символы – экспериментальные точки, линии – рассчитанные по электростатической модели Штерна кривые.

Результаты изучения адсорбции ионов металлов на поверхности кремнезема из водных растворов в зависимости от pH представлены на рис. 3. Как и для других оксидов, взаимодействие между кремнеземом и ионами металлов существенно зависит

от pH. С одной стороны, поверхностный заряд и электрический потенциал кремнезема определяются реакциями деионизации поверхностных силанольных групп и адсорбцией ионов электролитов. С другой стороны, реакции гидролиза ионов металлов определяют их свойства и состав водных растворов. Константы реакций гидролиза аква-ионов изученных металлов приведены в табл. 1. Необходимо учитывать эти явления при изучении адсорбции ионов металлов на поверхности оксидов в зависимости от pH раствора. Форма адсорбционной кривой, отражающей зависимость адсорбции от pH, является главной характеристикой взаимодействия ионов металлов с поверхностью твердого тела.

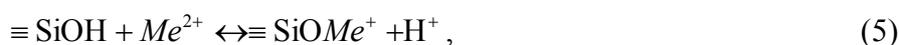
Из рис. 3 видно, что адсорбция различных ионов начинается при достижении определенного значения pH, после которого величина адсорбции резко увеличивается. По величинам  $pH_{50}$ , которые характеризуют значения pH, при котором 50 % ионов металла адсорбируются на поверхности, исследуемые ионы металлов можно расположить в следующий ряд: Cu ( $pH_{50}$  6,0) < Zn (6,5) < Co (6,8) < Ni (7,0) < Mn (7,4), т.е. ионы меди связываются с силанольными группами кремнезема наиболее прочно, а наименее стабильные комплексы образуют ионы марганца.



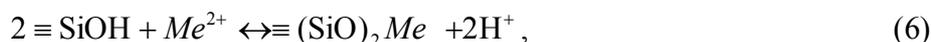
**Рис. 3.** Зависимость адсорбции ионов металлов из водных растворов на поверхности кремнезема от pH: *а* – кобальта (1), никеля (2), марганца (3); *б* – меди (1) и цинка (2). Символы – экспериментальные величины адсорбции, линии – рассчитанные адсорбционные кривые. (В случае адсорбции ионов цинка показаны 2 адсорбционные кривые, рассчитанные для двух различных наборов констант.).

Количественное моделирование адсорбции ионов металлов, т.е. определение констант равновесия, требует выбора реакций комплексообразования на поверхности, описывающих взаимодействие ионов металлов с функциональными группами кремнезема.

Можно предположить взаимодействие иона металла с одной силанольной группой (образование моодентатного комплекса):



связывание одного иона металла с двумя силанольными группами (образование бидентатного комплекса):



а также образование комплекса, в котором с одной силанольной группой взаимодействует гидролизованный ион металла:



Если реакции образования моно- и бидентатного комплексов отличаются по количеству выделяющихся протонов (один или два), то стехиометрия по протонам для реакций образования гидроксо- и бидентатного комплекса одинакова, так как в обоих случаях на один адсорбирующийся ион металла выделяется 2 протона. Хотя в случае бидентатной координации оба протона отщепляются от силанольных групп, а для реакции образования гидроксокомплекса один из протонов отщепляется от молекулы воды во внутренней координационной сфере аква-иона металла.

Важным является вопрос об отнесении иона металла к определенной плоскости двойного электрического слоя, т.е. выбор между внутри- и внешнесферным комплексом. Спектроскопическими методами [10 – 13] было установлено, что ионы переходных металлов образуют внутрисферные комплексы, т.е. ион металла располагается в непосредственной близости от поверхности оксида и взаимодействует с функциональными группами поверхности. Внешнесферные комплексы образуются по типу ионных пар, т.е. ион металла расположен на некотором расстоянии от поверхностных функциональных групп и может быть отделен от них одним или более слоем молекул воды. Такие комплексы образуют ионы фоновых электролитов, в данном случае катионы натрия с силанольными группами поверхности кремнезема. Константы равновесия реакций в таком случае выражаются различными уравнениями для внутри- и внешнесферных комплексов: они совпадают в той части уравнения, которая соответствует закону действующих масс, и отличаются второй составляющей, которая характеризует влияние двойного электрического слоя. Косвенным подтверждением образования внутрисферных комплексов является тот факт, что величины адсорбции ионов исследуемых металлов не зависят от ионной силы. Поэтому в данной работе рассматриваются реакции, протекание которых приводит к образованию внутрисферных комплексов.

Константы равновесия реакций (5) – (7) выражаются следующими уравнениями:

$$K_m^{\text{int}} = \frac{[\text{SiOMe}^+][\text{H}^+]}{[\text{SiOH}][\text{Me}^{2+}]} \exp(F\Psi_0 / RT) \quad (\text{монодентатный комплекс}),$$

$$K_b^{\text{int}} = \frac{[(\text{SiO})_2\text{Me}][\text{H}^+]^2}{[\text{SiOH}]^2[\text{Me}^{2+}]} \quad (\text{бидентатный комплекс}),$$

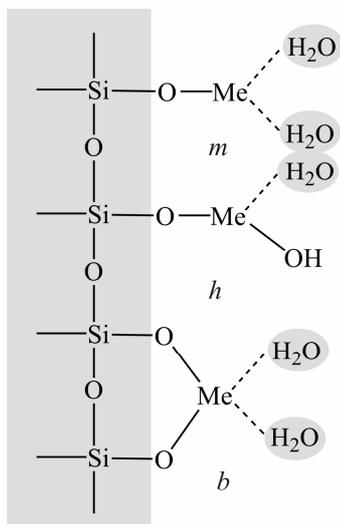
$$K_h^{\text{int}} = \frac{[\text{SiOMeOH}][\text{H}^+]^2}{[\text{SiOH}][\text{Me}^{2+}]} \quad (\text{комплекс с гидролизованным ионом металла}).$$

Константы равновесия реакций образования бидентатного комплекса и комплекса с гидролизованным ионом металла не содержат экспоненциального члена, поскольку их заряды и соответственно потенциалы равны 0. Схематически строение этих комплексов изображено на рис. 4.

Сочетание экспериментальных данных по титрованию суспензий кремнезема и адсорбции ионов металлов позволяет сделать выбор между реакциями, учитывая не только величины адсорбции, но и концентрации выделяющихся протонов. Подбор констант равновесия реакций комплексообразования был выполнен с использованием

программы GRFIT [14] таким образом, чтобы с экспериментальными данными как можно лучше совпадали не только адсорбционные кривые, но и кривые титрования суспензий кремнезема. Концентрации выделяющихся протонов, рассчитанные по уравнению (4), могут быть выражены балансовым уравнением, включающим все частицы, образование которых сопровождается отщеплением протона:

$$Q_H = [\text{SiO}^-] + [\text{SiO}^- \text{Na}^+] + [\text{SiOMe}^+] + 2[(\text{SiO})_2\text{Me}] + 2[\text{SiOMeOH}]. \quad (8)$$



**Рис. 4.** Различные типы внутрисферных комплексов ионов переходных металлов на поверхности кремнезема: монодентатный комплекс (*m*), гидроксокомплекс (*h*), бидентатный комплекс (*b*). (Для простоты на рисунке показаны не все молекулы воды в координационной сфере металла).

При расчетах констант равновесия реакций комплексообразования на поверхности оказалось, что наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных кривых титрования и адсорбции достигается для 2 наборов реакций: образование монодентатного и бидентатного комплексов или монодентатного и гидроксокомплекса. Решение системы, состоящей из трех уравнений комплексообразования, оказалось невозможным. Полученные константы равновесия приведены в табл. 2 в виде двух наборов для комплексообразования ионов меди и цинка, при этом константа устойчивости монодентатного комплекса практически одинакова для обоих наборов констант. Сделать выбор между 2 наборами реакций комплексообразования ионов меди и цинка затруднительно, поскольку величина,  $\chi = \sqrt{\Sigma \delta^2 / N}$ , представляющая собой среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от теоретически рассчитанных, практически одинакова для обоих наборов полученных констант. Для адсорбции ионов никеля и кобальта были рассчитаны величины констант только для одного набора, сочетающего образование монодентатного и гидроксокомплекса. В случае адсорбции ионов марганца математическая обработка кривых титрования и адсорбции приводит только к одному уравнению образования монодентатного комплекса.

Необходимо отметить, что константа устойчивости бидентатного комплекса с участием 2 силанольных групп выражается законом действующих масс, который содержит концентрацию силанольных групп во второй степени. Это не совсем правильно с точки зрения химии координационных соединений, поскольку при любой дентатности лиганда его концентрация в уравнении константы устойчивости приводится в первой степени. Однако программы расчета констант комплексообразования в гетерогенной системе не могут учесть этого различия. Можно было бы выразить концентрацию силанольных групп как половинную от общей плотности функциональных групп, поскольку вероятность связывания одного иона металла с двумя группами уменьшается в 2 раза. Набор констант равновесия реакций образования монодентатного и гидроксо-

комплекса представляется более реальным, хотя при этом нельзя исключить возможность того, что на самом деле ион металла связан с двумя силанольными группами и оба протона отщепляются от этих функциональных групп. В этом случае комплекс, обозначенный как гидроксокомплекс, может быть на самом деле бидентатным.

**Таблица 2.** Константы равновесия реакций комплексообразования на поверхности кремнезема.

Реакции на поверхности	lgK ± 0,05				
	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
набор уравнений (5) и (6)					
Образование монодентатного комплекса	- 4,10	- 4,36			
Образование бидентатного комплекса	- 7,52	- 8,55			
набор уравнений (5) и (7)					
Образование монодентатного комплекса	- 4,00	- 4,32	- 4,76	- 4,96	- 5,58
Образование гидроксокомплекса	- 9,98	- 11,64	- 13,45	- 13,72	

Учет константы ионизации силанольных групп в уравнениях (5) – (7) приводит к константам устойчивости моно-, бидентатного и гидроксокомплексов ионов металлов с диссоциированными силанольными группами (табл. 3). В работах [9, 15, 16] высказано предположение, что величины констант устойчивости поверхностных комплексов должны коррелировать с константами устойчивости гидроксокомплексов тех же ионов металлов, образующихся в растворе, поскольку в обоих случаях ион металла взаимодействует с гидроксильной группой. Несомненно, такое соответствие между величинами констант наблюдается: чем прочнее комплекс иона металла с гидроксильными группами, тем выше устойчивость его комплекса с силанольными группами. При этом комплексы ионов металлов с поверхностными силанольными группами как моно-, так и бидентатные, менее устойчивы, чем соответствующие гидроксокомплексы в растворе.

**Таблица 3.** Константы устойчивости поверхностных комплексов ионов металлов с силанольными группами кремнезема.

Реакции на поверхности	lgK ± 0,05				
	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
$\equiv \text{SiO}^- + \text{Me}^{2+} \leftrightarrow \equiv \text{SiOMe}^+$ (9)	3,50	3,18	2,74	2,54	1,92
$\equiv \text{SiO}^- + \text{Me}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \equiv \text{SiOMeOH}$ (10)	5,18	4,86	3,75	3,68	
$2(\equiv \text{SiO}^-) + \text{Me}^{2+} \leftrightarrow \equiv (\text{SiO})_2 \text{Me}$ (11)	7,48	6,54			
$\equiv \text{SiOMe}(\text{H}_2\text{O})_n^+ \leftrightarrow \equiv \text{SiOMe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{(n-1)} + \text{H}^+$ (12)	5,98	7,32	8,69	8,76	

Сравнение констант устойчивости поверхностных монодентатного и гидроксокомплексов позволяет оценить константу равновесия реакции гидролиза адсорбированного на поверхности кремнезема иона металла (табл. 3, уравнение 12). Полученные величины показывают, что гидролиз адсорбированных ионов металлов облегчается по сравнению с аква-ионами (табл. 1, уравнение 3), т.е. гидролиз адсорбированных ионов металлов начинается при более низких значениях pH, чем это наблюдается в растворе.

## Выводы

Рассчитанные константы равновесия реакций на поверхности подтверждают, что устойчивость комплексов катионов 3d-переходных металлов, образующихся в результате взаимодействия с силанольными группами кремнезема, изменяется в том же ряду, что и устойчивость гидроксокомплексов тех же ионов металлов в растворе:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$ . Взаимодействие ионов металлов с силанольными группами кремнезема приводит к изменению их свойств: гидролиз адсорбированных ионов металлов начинается при меньших значениях pH, чем гидролиз этих ионов металлов в растворе.

## Литература

1. Davis J.A., Kent D.B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry // *Rev. Mineral.* – 1990. – V. 23. – P. 177 – 260.
2. Westall J.C., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // *Advan. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 12. – P. 265 – 294.
3. Koretsky C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective // *J. Hydrolog.* – 2000. – V. 230. – P. 127 – 171.
4. Lützenkirchen J., Boily J.-F., Sjöberg S. Current application of and future requirements for surface complexation models // *Curr. Topics in Coll. Interface Sci.* – 2002. – V. 5. – P. 157 – 190.
5. *Surface Complexation Modelling* / Ed. J. Lützenkirchen. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 652 p.
6. Kosmulski M. *Chemical properties of material surfaces.* – N. Y. – Basel: Marcel Dekker, 2001. – 780 p.
7. Nordstrom D.K., Munoz J.L. *Geochemical thermodynamics.* – Menlo Park, California: Benjamin/Cummings Publ., 1985. – 477 p.
8. Власова Н.Н. Сравнение моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – Вып. 14. – С. 6 – 15.
9. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry.* – N. Y. : Wiley-Interscience, 1996. – 1022 p.
10. Спектроскопическое исследование тройных поверхностных комплексов меди, А.И. Кокорин, Н.Н. Власова, Н.К. Давиденко, А.А. Приданцев // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1997. – № 10. – С. 1765 – 1776.
11. NMR study of spin-lattice relaxation of water protons by  $\text{Mn}^{2+}$  adsorbed onto colloidal silica / P. Roose, J. Van Craen, G. Andriessens, H. Eisendrath // *J. Magnetic Res.* – 1996. – V. 120, № 2. – P. 206 – 213.
12. X-ray absorption and electron paramagnetic resonance studies of Cu(II) sorbed to silica / K. Xia, A. Mehadi., R.W. Taylor, W.F. Bleam // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 185. – P. 252 – 257.
13. Sing-Foong C., Brown G.E., Parks G.A. XAFS spectroscopy study of Cu(II) sorption on amorphous  $\text{SiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – V. 208. – P. 110 – 128.
14. Ludwig Chr. GRFIT, a program for solving speciation problems, evaluation of equilibrium constants, concentrations, and other physical parameters // *Intern. Report of University Bern*, 1992.
15. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  / P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P.V. Wolf // *J. Colloid Interface Sci.* – 1976. – V. 55, № 2. – P. 469 – 475.
16. Sjöberg S. Silica in aqueous environment // *J. Non-Crystal. Solid.* – 1996. – V. 196. – P. 51 – 57.

# COMPLEX FORMATION OF 3D TRANSITION METAL CATIONS WITH SILANOL GROUPS OF SILICA

**N.N. Vlasova**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov street 17, 03164 Kyiv-164  
e-mail: natalie.vlasova@gmail.com*

*The adsorption of 3d transition metal ions from aqueous solutions onto silica surface is considered as surface complexation reactions. The equilibrium reaction constants of surface complex formation are calculated from potentiometric titration data for silica suspensions, which contain metal chlorides, and metal adsorption curves in dependence of pH.*

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КАТІОНІВ 3d-ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З СИЛАНОЛЬНИМИ ГРУПАМИ КРЕМНЕЗЕМУ

**Н.М. Власова**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164  
e-mail: natalie.vlasova@gmail.com*

*Адсорбцію катіонів перехідних металів з водних розчинів розглянуто з точки зору теорії комплексоутворення на поверхні. Константи рівноваги реакцій утворення поверхневих комплексів розраховані за даними потенціометричного титрування суспензій кремнезему, що містять іони металів, та адсорбційними кривими, які відображають залежність величин адсорбції іонів металів від рН середовища.*