

## СОРБЦИОННО-ПЕПТИЗАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИГИДРАТА ЛАНТАНА С РАСТВОРОМ СОБСТВЕННОЙ СОЛИ

Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин  
e-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru (1)

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

### ВВЕДЕНИЕ

Малоизученной областью химии РЗЭ является зависимость сорбционных свойств оксигидратов РЗЭ от условий их синтеза, а также процессы, происходящие при помещении этих соединений в растворы собственной соли. В данной работе показана периодичность процессов сорбции - пептизации в системах "оксигидрат лантана — растворы собственной соли", зависимость этих процессов от некоторых условий синтеза оксигидратных гелей. Сделана попытка предложить механизм, объясняющий наблюдаемые явления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве исходного материала для синтеза использовали нитрат лантана. Выбор этой соли обусловлен низкой способностью  $\text{NO}_3^-$ -ионов сорбироваться оксигидратами редкоземельных элементов (РЗЭ) [1,2]. Синтез гелей проводили прибавлением к раствору нитрата лантана раствора аммиака ( $\rho=0,987\text{г/см}^3$ ) до заданного значения pH, после чего полученный осадок в течение двух часов перемешивали механической мешалкой. Далее гель выдерживали до полного формирования несколько суток, декантировали, отфильтровывали и изотермически высушивали до воздушно-сухого состояния. Отсутствие основных солей в образцах оксигидрата подтверждено рентгенографически.

Предварительные эксперименты показали, что свойства оксигидрата лантана зависят главным образом от таких параметров синтеза как количество исходной соли в реакторе, конечное значение pH синтеза, температура синтеза, время механического перемешивания геля после достижения заданного pH, относительная влажность и скорость сушки. Менее значимы такие факторы как концентрация и скорость прибавления осадителя (водного аммиака), ионная сила маточного раствора, время созревания геля в маточном растворе. Стандартизация перечисленных параметров синтеза позволяет получать образцы с хорошо воспроизводимыми свойствами (разница величины сорбируемости (при постоянной концентрации сорбата) образцов оксигидрата лантана, синтезированных в одинаковых условиях не превышает 10%).

Образцы для исследования синтезировали, варьируя pH синтеза и количество ионов лантана в реакторе (n), и стандартизируя все остальные параметры. Количество исходной соли в реакторе ёмкостью 5 л. изменяли от 0,03 до 0,08 молей лантана с шагом 0,01 моля, а значения pH — от 9,05 до 9,55 с шагом 0,1 ед. pH.

Исходные образцы оксигидратов, а также аддукты их взаимодействия с растворами собственных солей изучали термогравиметрически на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey 3434-C. Концентрации ионов  $\text{La}^{3+}$  определяли методом титрования с комплексоном-III в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Величину pH среды определяли с помощью цифрового универсального иономера И-120.2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследовано изотермическое концентрационное квазиравновесие образцов оксигидрата лантана в растворах собственной соли методом изомолярных серий [3,4], то есть функциональная зависимость  $\Gamma=f(C)$  (где  $\Gamma$  - величина, отражающая изменение количества иона  $\text{La}^{3+}$  в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, C - концентрация ионов лантана в системе). pH среды выбрали равным  $5,5\pm 6,0$ . Кроме того, изучена зависимость функции  $\Gamma=f(C)$  от pH синтеза геля и количества исходной соли n. На рис. 1 представлен характерный вид кривых функции  $\Gamma=f(C)$ . Данные экспериментальные значения аппроксимировали квазиньютоновскими методами [5]. Полученная функция имеет следующий вид:

$$\Gamma = a + b \sin(ht+d)/C^g + b_1 \sin(h_1 t + d_1)/C^{g_1} + e \cdot \lg(C) \quad (1)$$

где  $a, b, b_1, h, h_1, d, d_1, e, g$  — некоторые параметры приближения. В таблице - 1 представлены значения параметров приближения для всех исследованных образцов.

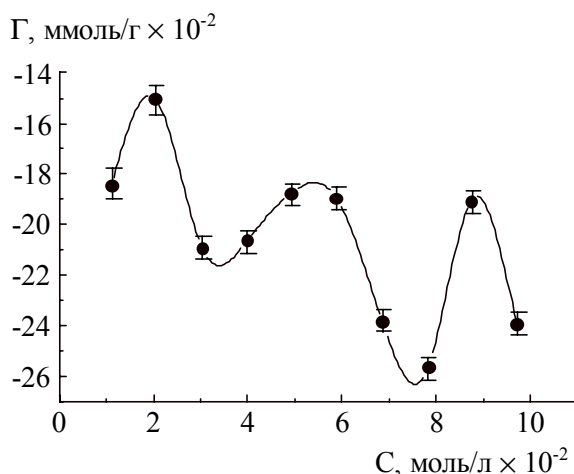


Рис. 1 Кривая изотермического концентрационного квазиравновесия

Анализ этих экспериментальных данных позволяет сделать следующие заключения:

1. Для оксигидрата лантана концентрационные изотермические кривые, то есть функции  $\Gamma=f(C)$ , являются периодическими от величины квазиравновесной концентрации  $C$ .

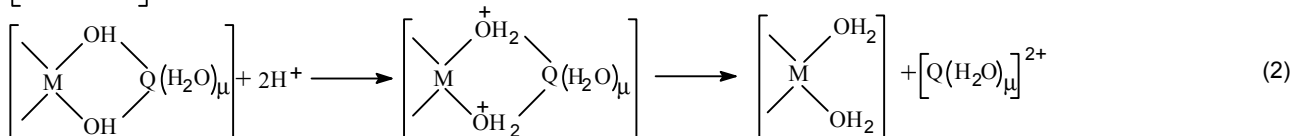
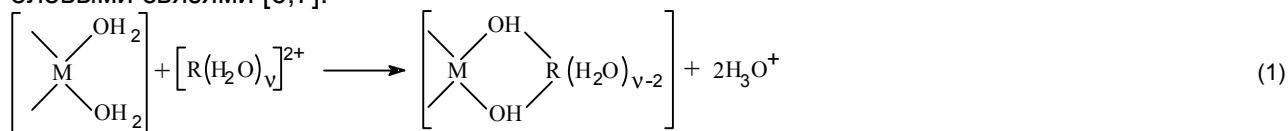
2. Численные значения функций  $\Gamma=f(C)$  в большинстве случаев находятся в области пептизации. Однако при некоторых сочетаниях рН и  $n$  гели оксигидрата лантана проявляют сорбционную активность.

3. Функция  $\bar{\Gamma}=f(n, pH)$  (найденная путём усреднения численных значений  $\Gamma$  функции  $\Gamma=f(C)$  в исследуемом интервале равновесных концентраций  $C=0,01 \div 0,12$  моль/л) периодически зависит от  $n$  и рН. Амплитуда колебаний  $\bar{\Gamma}$  возрастает с  $\approx 0,2$  до  $\approx 0,7$  ммоль/г при увеличении  $n$  и рН соответственно с 0,03 до 0,08 моля и с 9,05 до 9,55 ед. рН. Период является величиной постоянной, а именно:

а) период изменения  $\bar{\Gamma}$  от рН составляет 0,4 ед. рН (при фиксированном  $n$  и изменении рН в интервале 9,05÷9,55);

б) период изменения  $\bar{\Gamma}$  от  $n$  составляет 0,02 моля (при фиксированном значении рН и изменении  $n$  от 0,03 до 0,08 моль).

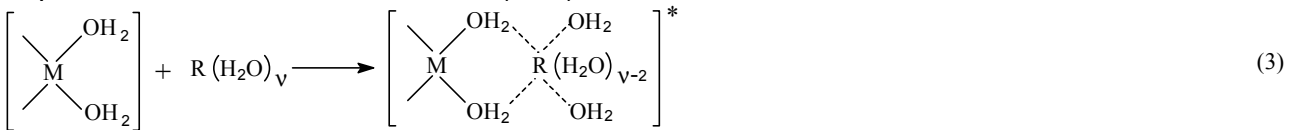
В системах “оксигидрат - сорбат”, согласно пептизационной теории образования оксигидратов [6] происходят как сорбционные, так и пептизационные процессы, в результате которых полимерная оксигидратная матрица обменивается с сорбатом единичными ионами металла или звеньями полимера, состоящими из нескольких ионов металла, соединённых оксооловыми связями [6,7]:



где  $M$  - оксигидратная матрица,  $R$  и  $Q$ - её активные звенья (в том числе гидратированный ион металла). Для оксигидратов таких металлов как цирконий, железо, ниобий и др. эти процессы приводят к уменьшению концентрации иона металла в растворе, то есть к сорбции. Концентрационные изотермы в системах “оксигидрат - сорбат” близки по форме к ионообменным кривым. Периодичность процессов сорбции-пептизации в таких системах либо не обнаружена, либо принимается за погрешность определения, а процессы (1) и (2) трактуются как равновесные [6,7]. В системах “оксигидрат лантана — раствор собственной соли” такие процессы далеки от

состояния равновесия; термогравиметрически наблюдали структурные изменения в матрице оксигидрата лантана в течение четырёх месяцев с момента контакта геля оксигидрата с раствором собственной соли.

Присоединение фрагмента  $R(H_2O)_v$  в реакции (1) вероятно идёт через образование адсорбционного активного комплекса (ААК):



(где ААК обозначен знаком \*, образование или разрушение возможных связей - пунктиром). Протон, даже в нейтральной среде, способен мигрировать по полимерной цепи (туннелировать) [8], присоединяясь к ол- или аква-группе матрицы. Следовательно ААК аккумулирует (сорбирует) протоны из раствора, выделенные при гетерогенной реакции (1):

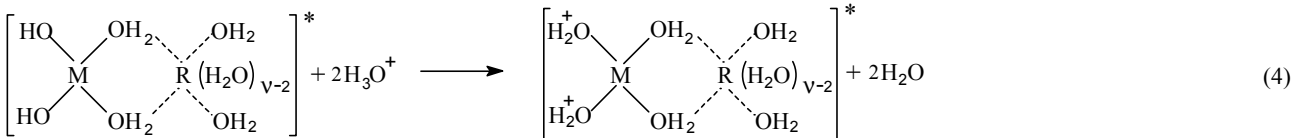
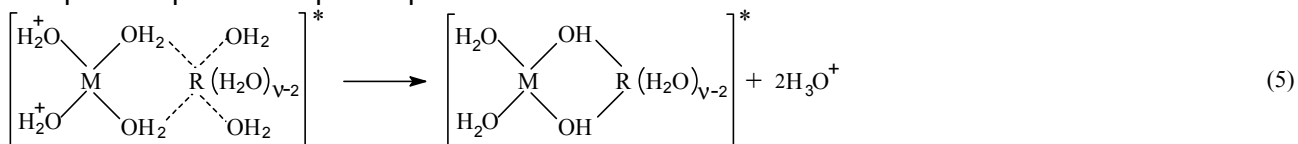


Таблица - 1.

Условия синтеза		параметры приближения									коэфф. Корреляции
п, моль	pH	a	b	h	d	g	b <sub>1</sub>	h <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e	ρ
0,03	9,55	-5,2037	8,3546	1,2259	1,5789	1,1504	19,162	2,9692	-5,9272	-0,3350	1,0000
0,03	9,45	-13,607	0,7555	-1,2848	5,5079	-0,8823	0,7490	-2,7799	15,282	-0,8342	1,0000
0,04	9,55	-12,602	0,1027	1,5680	-3,9417	-1,8585	2,1172	0,0036	6,3758	-6,5158	0,9366
0,04	9,45	-30,007	-326,02	1,5986	-14,892	0,0840	330,55	-1,5900	11,713	-1,7608	0,9975
0,05	9,55	-32,361	-12,662	-1,3610	13,669	0,7192	-14,477	2,8015	-18,349	4,3080	0,9708
0,05	9,45	-9,0273	-1,2215	-1,0832	13,501	-2,2613	-1,2355	1,1099	-7,5098	0,7362	0,9768
0,05	9,35	-26,721	-15,086	1,2962	-3,3113	0,2572	-6,8424	2,3192	-7,6815	4,0392	1,0000
0,05	9,25	133,27	-153,06	-0,2626	6,3280	-1,0000	-291,71	-0,1649	2,3105	296,45	0,9978
0,06	9,55	-12,764	-0,4040	2,0018	-3,3325	-1,1995	-0,2130	0,9208	3,2469	1,0365	0,9945
0,06	9,45	-9,8582	-0,0082	1,1878	-5,6154	-4,7867	-0,0082	-1,1734	18,056	0,8275	0,9894
0,06	9,35	84,829	-0,5576	42,508	5,0084	-3,8055	207,94	2,3194	2,7407	0,4750	0,9922
0,06	9,25	44,895	2,1141	-1,7501	11,011	-0,2739	94,780	-0,0022	-2,3948	21,008	0,9587
0,06	9,15	-10,741	206,99	2,1348	5,5733	0,0758	204,76	2,1469	2,3723	2,7264	0,9974
0,06	9,05	-10,775	0,0013	0,9248	-7,8534	-4,8209	-0,0014	-0,8637	10,342	-12,856	0,9975
0,07	9,55	-19,086	-0,1633	1,4022	-1,6221	-1,5219	-21,583	0,0082	12,443	-10,983	0,9786
0,07	9,45	-26,182	-0,6419	-1,0063	12,162	-0,7674	-0,5462	-2,1860	20,455	5,5246	0,9953
0,07	9,35	-35,142	1417,4	-3,0622	4,6460	-0,1317	1415,3	-3,0614	7,7842	2,1145	0,9960
0,07	9,25	-21,780	1,0730	0,8840	-5,7885	-0,5372	1,5289	-2,0180	9,6233	-3,1927	0,9872
0,07	9,15	-12,967	0,6161	-0,9445	-0,5398	-0,9299	0,8320	-2,2320	10,232	-5,1448	0,9924
0,07	9,05	-276,48	-1126,4	-0,1622	5,4829	-1,0164	890,93	0,1896	3,6718	-622,73	0,9885
0,08	9,55	-26,624	-0,3532	2,0165	-12,803	-1,1497	0,6198	-1,3021	10,100	4,5166	0,9911
0,08	9,45	49,829	12,627	-1,8263	6,0380	0,3350	615,03	-0,1374	-2,9131	-151,07	0,9993
0,08	9,35	-39,679	-7,1545	-0,3268	6,6201	-0,5313	-1,0738	1,9012	-12,196	-13,018	0,9999
0,08	9,25	-12,749	-0,1063	-0,5397	7,6739	-3,6168	-0,2284	-0,2372	8,3044	1,3312	0,985
0,08	9,15	-30,021	69,472	0,0023	3,0714	-1,2821	0,9127	1,5513	-9,1440	-19,684	0,9957
0,08	9,05	-8,5657	-1471,8	1,0686	-14,873	0,7499	1471,5	-1,0772	11,767	-11,089	0,9946

В силу того, что концевые (внешние) ионы лантана гелевой матрицы в растворе должны быть координационно насыщены, она и далее может присоединять активные фрагменты (по оловому механизму) и поглощать протоны, являясь, таким образом своеобразной ловушкой для них. Это снижает вероятность протекания реакции (2). Когда ААК переполняется ионами

$H^+$ , происходит его разрушение, при этом активные фрагменты и матрица сополимеризуются с выбросом протонов в раствор:



Это способствует прохождению реакции (2). Таким образом появлением ААК можно объяснить экспериментально наблюдаемую периодичность смены процессов полимеризации (1) и пептизации (2) (рис. 1).

Другим подтверждением периодичности данных процессов и существования ААК может служить эксперимент, заключающийся в исследовании сорбции-пептизации в системе “оксигидрат лантана — раствор собственной соли” в динамических условиях. Через сорбционную колонку пропускали с постоянной скоростью раствор нитрата лантана. На выходе колонки через равные промежутки времени (2 мин.) измеряли показатели концентраций ионов водорода (рН) и ионов лантана (рС). Перед началом измерения систему выдерживали в рабочем режиме в течении часа. На рис. 2 представлены зависимости от времени (t) скоростей изменения рН и рС (dpH/dt и dpC/dt).

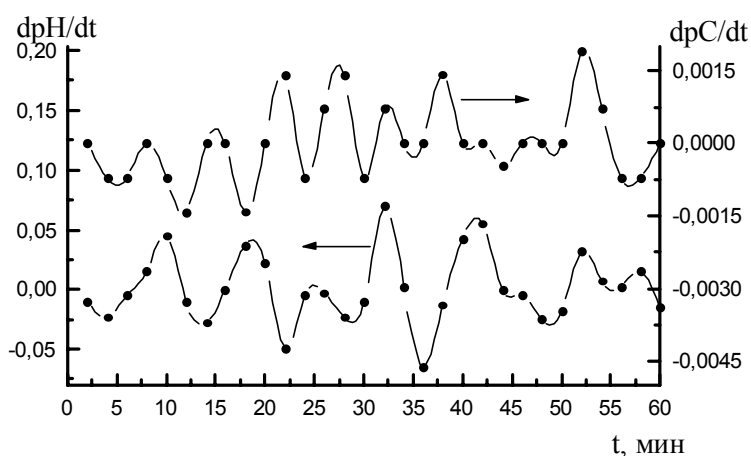


Рис. 2. Зависимости скоростей изменения кислотности сорбата (dpH/dt) и показателя концентрации ионов лантана (dpC/dt) от времени (t) при контакте с сорбатом в динамических условиях.

Периодичность функций  $dpH/dt=f(t)$ ,  $dpC/dt=f(t)$  является свидетельством периодичности процессов сорбции (сополимеризации) и пептизации. Действительно, в реакции (1) происходит выделение протонов (ионов гидроксония), уменьшающее рН и поглощение активных фрагментов (в том числе ионов лантана), увеличивающее рС. Протекание реакции (2) наоборот увеличивает рН и уменьшает рС. Если эти процессы не идут через образование ААК, то в каждой активной точке системы они протекают независимо и макроскопически изменения рН и рС не наблюдаются. Достаточно длительное существование ААК периодически ингибирует реакцию (2) при своём образовании и увеличивает возможность её протекания после своего разрушения (5). Следовательно реакция (1) будет сменяться реакцией (2) макроскопически, а изменения  $dpH/dt$  и  $dpC/dt$  должны быть антибатны, что и обнаруживается в эксперименте (рис. 2). Некоторое “запаздывание” изменения  $dpC/dt$  вероятно связано с диффузионными и кинетическими затруднениями.

Кривые дифференциального термического анализа аддуктов взаимодействия оксигидрата лантана с растворами собственной соли, полученные при определении кривой  $\Gamma=f(C)$ , представлены в виде поверхности изменения кривой ДТА от равновесной концентрации соли С, то есть  $DTA=f(T,C)$ . Пример такой поверхности показан на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что морфологические (формообразующие) свойства оксигидрата лантана (отражением которых являются кривые ДТА), периодически зависят от концентрации раствора соли, то есть поверхность  $DTA=f(T,C)$  носит волнообразный характер по С. На изменение величины площадей эндозффектов влияют разнообразные структурно-морфологические изменения в образце, в свою очередь способствующие либо увеличению сорбируемости геля, либо

его разрушению. На изменение площади первого эндоэффекта оказывает влияние изменение количества координационно связанной воды и ол-групп, определяющих протекание процессов сорбции (сополимеризации) и количество слабосшитых полимерных фрагментов, пептизирующих в растворе. Относительное увеличение площадей второго и третьего эндоэффектов есть следствие уменьшения количества внешних (концевых)  $\text{OH}^-$  и аква-групп. Это явление снижает сорбируемость и долю “рыхлых” (склонных к пептизации) фрагментов. Наблюдаемый характер изменения площадей эндоэффектов есть отражение периодичности структурно-морфологических изменений в геле, вызванных названными сорбционно-пептизационными процессами.

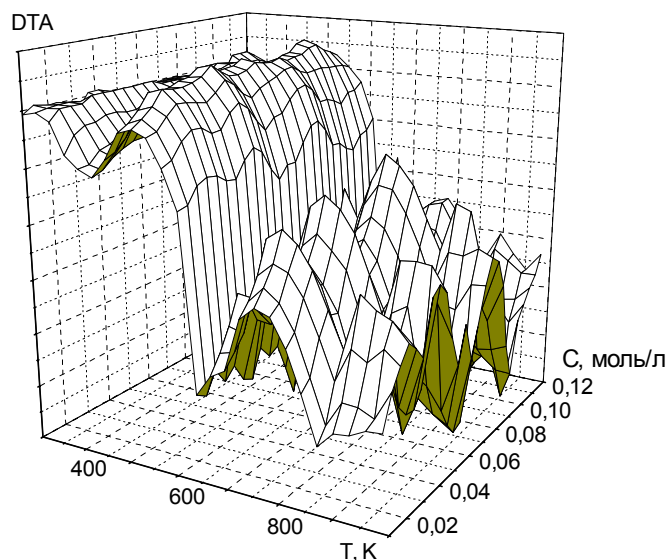


Рис. 3. Характер изменения кривых DTA геля от равновесной концентрации сорбата (C).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведённых исследований показан волнообразный характер концентрационных изотермических кривых. Найдена периодическая зависимость сорбционных свойств оксигидрата лантана от pH синтеза и количества исходной соли в реакторе с постоянным объёмом. В системах “оксигидрат лантана — сорбат собственной соли” отмечено существование некоторых стационарных состояний, которые объясняются периодическими процессами пептизации активных фрагментов и переходом в раствор с последующей вторичной сополимеризацией их с оксигидратной матрицей. Предложен механизм, объясняющий наблюдаемые квазиравновесные состояния геля  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с сорбатом собственной соли.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

3. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О сорбционных характеристиках оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Неорганические материалы. - 1995. - Т.31. - №12. - С. 1562-1566
1. Печенюк С.И. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности оксидов иттрия, самария и иттербия // Журн. аналит. химии. - 1987. - №1. - С. 165.
2. Миронов Н.Н. Об образовании основных солей и гидроокиси лантана // Журн. неорган. химии. - 1966. - Т.ХI. - вып.3. - С.458.
4. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. - М.: Мир, 1966. - 188с.
5. Носач В.В. Решение задач аппроксимации с использованием персональных компьютеров. - М.: МИКАП, 1994. - 382с.
6. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. - М.: Атомиздат, 1975. - 217с.
7. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 120с.
8. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. - М.: Мир, 1972. - 310с.