

УДК 541.182.644:541.183.24

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СВОЙСТВАХ ГИДРО- И КСЕРОГЕЛЕЙ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(III) И ХРОМА(III)

С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Ю.В. Иванов
e-mail: pechenyuk@chemy.kolask.net.ru

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия

Статья поступила 10 мая 2004 г.

Введение

Известно [1], что поведение оксигидроксидов (ОГ) железа(III) и хрома(III) в сорбционных процессах существенно различается: ОГ Cr(III) отличается от ОГ Fe(III) высокой стабильностью его поверхностных и сорбционных свойств. Кроме того, гидрогель ОГ Cr(III) имеет очень высокую величину удельной поверхности $S_{уд}$ (900 м²/г [2]), намного превышающую значения $S_{уд}$ для других ОГ металлов (Fe, Zr, Ti, In). Эти отличия чрезвычайно трудно объяснимы. Казалось бы, имея ионный радиус и ионный потенциал (0,064 нм и 46,87 нм⁻¹) центрального иона [3], практически равные соответствующим величинам для ОГ Fe(III) (0,067 нм и 44,77 нм⁻¹), ОГ Cr(III) должен быть очень похож на ОГ Fe(III); однако этого нет. Единственное существенное различие между Fe(III) и Cr(III) — это электронная структура d-подуровней (3d⁵ и 3d³, соответственно). Чтобы попытаться понять механизм действия этого различия, мы провели сорбционные исследования с использованием фосфат- и арсенат-ионов и ксеро- и гидрогелей ОГ Fe(III) и Cr(III), а также изучение некоторых физико-химических свойств ксерогелей.

1. Экспериментальные исследования

Для приготовления образцов использовали водные растворы FeCl₃ и CrCl₃. Для приготовления растворов сорбатов использовали растворы NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ и Na₃PO₄ и растворы Na₃AsO₄ с pH 3,17, 9,40 и 12,2, что соответствовало доминированию в растворах ионов H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ и AsO₄³⁻. Концентрации фосфора и мышьяка определяли спектрофотометрическими методами [4].

Гидрогели осаждали при заданном значении pH, прибавляя к аликвоте раствора исходной соли, разбавленной в 4-5 раз, раствор 2 н NaOH до тех пор, пока значение pH осаждения (pH_{ос}) не оставалось постоянным в течение ~5 мин. Затем гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой методом декантации с помощью центрифуги с $n = 2000$ об/мин каждый раз по 5 мин. Полученные таким образом гидрогели либо использовали в экспериментах непосредственно в виде суспензии, либо сушили для получения ксерогелей при комнатной температуре и пониженном давлении (в вакуум-сушильном шкафу или вакуум-эксикаторе) до постоянной массы.

Для получения сопоставимых данных использовали три значения pH осаждения: 6, 9 и 11. Ранее [5] использовали для феррогеля интервал pH осаждения от 4 до 13, но область существования хромогеля значительно уже, чем феррогеля: при pH = 4 хромогель только начинает осаждаться, а при pH > 11 уже растворяется. Для старения отмытый гель вносили в 250 мл 1 н

раствора хлорида или сульфата натрия и выдерживали в нем 2 ч при температуре кипения воды, а затем отмывали, как описано выше.

Отмытый гель репульпировали в воде, разбавляли в мерной колбе до 100 мл и вносили в раствор, содержащий аликвоту исходного раствора сорбата, разбавленную до 150 мл. Суммарный объем суспензии составлял 250 мл. Интервал концентраций фосфат- и арсенат-ионов: от $0,25 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 моль/л. При изучении сорбции на ксерогелях навеску ксерогеля вносили в 250 мл раствора сорбата и далее все выполняли, как для гидрогелей. Пробы фильтровали через фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате остаточное содержание сорбата (равновесную концентрацию C_p , моль/л) спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-26 ЛОМО. Величину сорбции рассчитывали по формуле $A = [0,25(C_{исх} - C_p)]/m$, моль/г (m — масса сорбента в г).

Во всех случаях контролировали также pH исходного раствора сорбата и суспензии. Все измерения pH проводили на иономере И.130.2М.1 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1. Оба электрода опускали в реакционную смесь. Сорбционное псевдоравновесие в изучаемых системах устанавливается с различной скоростью: на свежесажженных феррогелях все изучаемые анионы сорбируются быстро, сорбционное равновесие устанавливается менее чем за 10 мин при постоянном перемешивании и комнатной (18—20 °С) температуре; на свежесажженном хромогеле подобным образом сорбируются только арсенат-ионы. В системах, где равновесие устанавливается медленно, ставили специальные эксперименты по кинетике, определяя константы скорости сорбции. Результаты сорбционных экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1—2.

Помимо сорбционных характеристик, определяли пикнометрическую плотность по воде [6] и состав [7] ксерогелей, а также исследовали ксерогели методом ртутной порометрии [8] (таблица 2). Минимальный радиус пор, который может быть измерен на нашей установке, составляет 2,5 нм. Таким образом, методом ртутной порометрии мы измеряли суммарный объем макро- и мезопор. Объем микропор находили по величине адсорбции воды и бензола из насыщенных паров при комнатной температуре.

Таблица 1

Кинетика сорбции фосфат-анионов на гидрогелях ОГ Cr(III)

рН осаждения Cr-геля	$C_{исх} \times 10^3$, моль/л	Температура, °С	$K \times 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль
9	4,13	50	$0,14 \pm 0,03$	69,8
		65	$0,47 \pm 0,12$	
		80	$1,31 \pm 0,60$	
11		18±2	$0,07 \pm 0,02$	38,8
		50	$0,32 \pm 0,08$	
		65	$0,69 \pm 0,11$	
9	6,0*	80	$0,97 \pm 0,14$	81,8
		18±2	0,002	
		50	0,031	
11		65	0,19	79,4
		18±2	0,001	
		50	0,015	
		65	0,08	

* Значения констант определены приближенно, методом полулогарифмической анаморфозы.

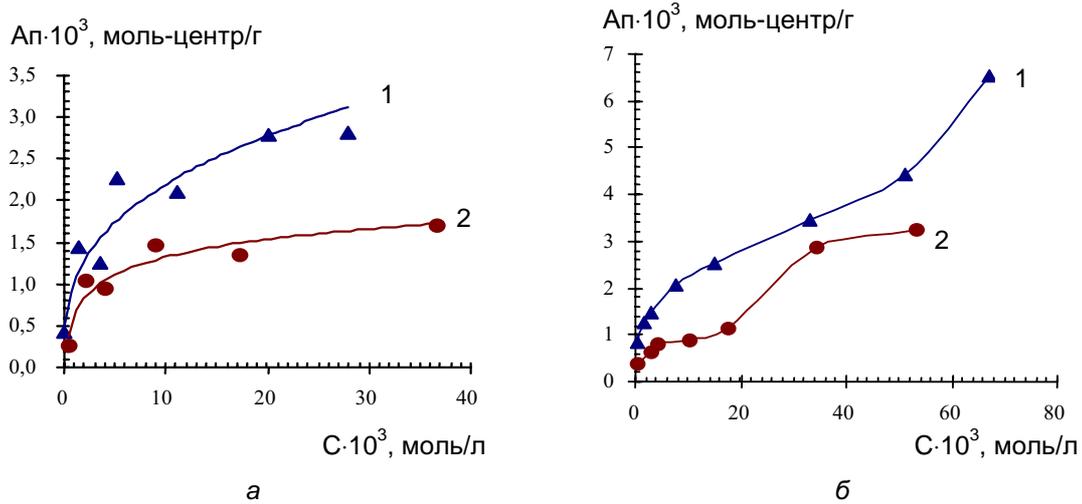


Рис. 1. Изотермы сорбции ($18 \pm 2^\circ\text{C}$) HPO_4^{2-} ионов на гидрогелях (кривые 1, а, 1, б) и на ксерогелях (кривые 2, а и 2, б) оксигидроксидов Fe(III) (а) и Cr(III) (б) с $\text{pH}_{\text{oc}} 9$

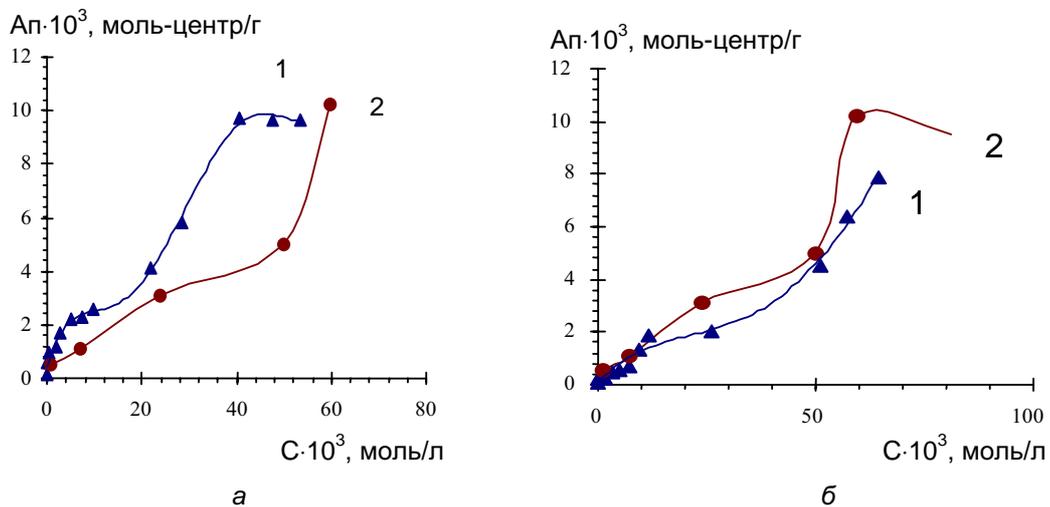


Рис. 2. Изотермы сорбции ($18 \pm 2^\circ\text{C}$) HAsO_4^{2-} ионов на гидрогелях (кривые 1а, 1б) и на ксерогелях (кривые 2а и 2б) оксигидроксидов Fe(III) (а) и Cr(III) (б) с $\text{pH}_{\text{oc}} 9$

Таблица 2

Характеристики ксерогелей оксигидроксидов Fe(III) и Cr(III)

№ п/п	Условия получения ОГ	Брутто-состав	ρ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /г	$A_{\text{вода}}/V_m$, ммоль/см ³	$A_{\text{бензол}}/V_m$, ммоль/см ³
1	Свежеосажденный, $\text{pH}_{\text{oc}} 7$	$2\text{FeOOH} \times \text{Fe}(\text{OH})_3$	2,28	0,44	0,015/0,26	1,09/0,096
2	То же, $\text{pH}_{\text{oc}} 9$	$\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$	3,30	0,42	0,007/0,16	0,69/0,06
3	Состарен в 1 М растворе NaCl, $\text{pH}_{\text{oc}} 7$	FeOOH	2,73	0,38	—	1,35/0,12
4	Состарен в 0,5 М растворе Na_2SO_4 , $\text{pH}_{\text{oc}} 7$	$3\text{FeOOH} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,02	0,54	0,007/0,12	1,15/0,1
5	То же, $\text{pH}_{\text{oc}} 11$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,20,	1,36	0,013/0,44	5,0/0,23
6	Состарен в 1 М растворе NaCl, $\text{pH}_{\text{oc}} 7$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \times 2,15\text{H}_2\text{O}$	2,39	1,21	0,012/0,21	3,17/0,28
7	Состарен в 0,5 М растворе Na_2SO_4 , $\text{pH}_{\text{oc}} 7$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \times 1,75\text{H}_2\text{O}$	2,59	1,61	0,013/0,24	3,48/0,31

Примечание. ρ — пикнометрическая плотность по воде, г/см³; V_{Σ} — суммарный объем макро- и мезопор, полученный методом ртутной порометрии, см³/г; A — адсорбция из насыщенных паров, ммоль/г; V_m — объем микропор, найденный из величины A , см³/г.

2. Обсуждение результатов

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют, что процесс сорбции фосфат-ионов на свежесоздаваемых хромогелях, по крайней мере, при низких исходных концентрациях сорбата, имеет характер реакции первого порядка по концентрации сорбата. Величины энергий активации позволяют отнести процесс к химическим реакциям, по крайней мере, при $\text{pH}_{\text{ос}}$ 9. При более высоких исходных концентрациях сорбата скорость сорбции замедляется и точность кинетических измерений становится очень низкой. Величины констант скорости сорбции фосфат-ионов существенно (табл. 1) зависят от pH осаждения хромогеля и уменьшаются с увеличением pH осаждения. Отчасти (при $\text{pH}_{\text{ос}}$ 11) изменяется также характер взаимодействия — от резко химического к диффузионному, возможно, из-за увеличения отрицательного заряда поверхности сорбента. Напротив, сорбция фосфат-ионов на поверхности ксерохромогелей протекает практически с такой же скоростью, как на гидрогелях, и при $C_{\text{исх}} > 0,012$ моль/л сорбционное псевдоравновесие устанавливается менее чем за 60 мин при комнатной температуре.

При обработке экспериментальных данных исходили из предположения, что однозарядный ион занимает 1 сорбционный центр, двухзарядный — 2 и т. д. Тогда сорбцию можно выражать не в моль/г, а в моль-центрах/г¹. Ранее [5] мы установили, что при таком способе выражения изотермы сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ Fe(III) описываются уравнением Ленгмюра. Чтобы полученные величины сорбции выразить в моль-центрах/г, нужно экспериментальную величину сорбции A умножить на заряд иона-сорбата. Формы протонированных анионов фосфорной и мышьяковой кислот за счет реакций диссоциации и гидролиза в водном растворе очень легко превращаются друг в друга. Пользуясь величинами констант диссоциации ортофосфорной и ортомышьяковой кислот [9], которые очень близки друг к другу, рассчитали, что в растворе при $\text{pH} < 5$ существуют ионы H_2PO_4^- и H_2AsO_4^- , в области $5 < \text{pH} < 8,5$ сосуществуют ионы H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} или H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} , в области $8,5 < \text{pH} < 10,1$ — HPO_4^{2-} или HAsO_4^{2-} , в области $10,1 < \text{pH} < 12,5$ — HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} или HAsO_4^{2-} и AsO_4^{3-} , и при $\text{pH} > 12,5$ существуют только ионы PO_4^{3-} или AsO_4^{3-} .

Исходя из этого и пользуясь величинами pH суспензии, рассчитали для каждой экспериментальной точки с фосфат- или арсенат-ионами содержание каждой из форм, которые могут существовать при данном значении pH. Далее приняли, что ионный состав сорбата в фазе сорбента соответствует ионному составу сорбата в равновесном растворе. Основываясь на этих допущениях, рассчитали приведенные к моль-центрам/г величины сорбции $A_{\text{п}}$ фосфат- и арсенат-ионов на поверхности ферро- и хромогелей (рис. 1, 2). Соответственные изотермы сорбции фосфат-ионов на феррогелях приведены в работе [5].

При переходе от гидрогелей к ксерогелям ОГ Fe(III) мы обнаружили, что сорбция фосфат-ионов замедляется, и время установления сорбционного псевдоравновесия увеличивается до нескольких часов и даже суток. Это можно рассматривать как результат уменьшения $S_{\text{уд}}$ и уменьшения удельного содержания сорбционных центров. Удельное содержание сорбционных центров у ксерогелей ОГ Fe(III), определенное по величине сорбции фосфат-ионов, снизилось до $\sim 0,002$ моль-центров/г по сравнению с $0,0031$ моль-центров/г у соответствующих гидрогелей [5]. В то же время величины сорбции фосфат-ионов на гидрогеле ОГ Cr(III) почти такие же, как для хромоксерогелей. Сравнение соответственных изотерм сорбции фосфат- и арсенат-ионов на феррогелях (с одинаковым $\text{pH}_{\text{ос}}$) показывает, что при одинаковых условиях сорбция арсенат-ионов значительно превышает сорбцию фосфат-ионов, причем сорбция арсенат-ионов хорошо аппроксимируется уравнением Ленгмюра до $C_{\text{р}} \cong 10$ ммоль/л, но при дальнейшем повышении $C_{\text{исх}}$ происходит снова резкий рост сорбции, как если бы начинал формироваться 2-й сорбционный слой. Предельная сорбция арсенат-ионов как на ферро-, так и на хромогелях достигает $(9-10) \cdot 10^{-3}$ моль-центров/г. Формы изотерм сорбции арсенат-ионов на ферро- и хромогелях в целом не описываются ни уравнением Ленгмюра, ни уравнением Фрейндлиха. Вид этих изотерм наводит на мысль об образовании второго сорбционного слоя арсенат-ионов; возможность этого подтверждается литературными данными [10] об образовании трех типов сорбционных комплексов арсенат-ионов на феррогеле.

¹ Моль-центр — количество сорбционных центров, численно равное числу Авогадро.

Сравнение изотерм сорбции арсенат– и фосфат–ионов феррогелями показывает, что арсенат имеет большее сродство к феррогелю, чем фосфат. Поскольку заряд аниона и его склонность к протонированию в обоих случаях одинаковы, вероятно, причиной является значительно большая поляризуемость арсенат–ионов.

Таким образом, сорбция арсенат–ионов, по-видимому, не связана жестко с числом адсорбционных центров на поверхности ОГ, а имеет характер, сходный с автокаталитическим.

У ферроксерогелей (табл. 2) пикнометрическая плотность возрастает с увеличением pH_{oc} и еще несколько увеличивается в результате старения в растворе электролита, но при этом ферроксерогели обладают очень близкими значениями V_{Σ} . Суммарный объем пор $V_{\Sigma} + V_m$ у них не превышает $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. У хромоксерогелей с на 20–30 % ниже, чем у ферроксерогелей, $V_{\Sigma} \sim$ в 3 раза, а $V_m \sim$ в 2 раза превышают те же значения для ферроксерогелей. $V_{\Sigma} + V_m$ у хромоксерогелей достигает $1,9 \text{ см}^3/\text{г}$. В районе перехода к области микропор ($\leq 2 \text{ нм}$) у хромогеля происходит резкий рост объема пор. По-видимому, при сушке хромогели испытывают значительно меньшее сжатие, чем феррогели, и ксерогели в большей степени наследуют структуру гидрогелей. Это подтверждается тем, что арсенат– и фосфат–ионы практически одинаково сорбируются на гидро– и ксерогелях ОГ Cr(III). Разная скорость сорбции фосфат–ионов на гелях ОГ объясняется не столько разной величиной доступной для сорбции $S_{уд}$, сколько химическими свойствами этой поверхности.

Очевидно, полимерная цепь из молекул $\text{Cr}(\text{OH})_3$, связанных оловыми мостиками, менее компактна, чем цепь, где велика доля ионов Fe(III), связанных оксо–мостиками. Возможно, несимметричная форма d -электронного облака Cr(III) создает более рыхлые пространственные структуры, чем симметричный подуровень d^5 у Fe(III), как в гидро–, так и в ксерогелях. Таким образом, мы приходим к выводу, что высокая $S_{уд}$ гидрогеля ОГ Cr(III) и аномально высокая пористость ксерогеля ОГ Cr(III), полученного вышеописанным способом, обусловлены тем, что он сохраняет свой стехиометрический состав $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и не подвергается оксоляции ни в виде гидрогеля, ни при высушивании в указанных условиях.

Заключение

Экспериментально показано, что при сорбции сродство арсенат–ионов к ОГ Fe(III) и Cr(III) значительно превышает сродство фосфат–ионов, а также, что при высушивании ксерогель ОГ Cr(III) значительно больше наследует структуру гидрогеля, чем ОГ Fe(III), и образует гораздо более пористые структуры.

Список литературы

1. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р–металлов // Изв. АН, Сер. хим., 1999. С. 229–237.
2. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции ОН–групп // Изв. АН Сер. хим. 2001. С. 1505–1511.
3. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.–Л.: Химия, 1965. 976 с.
5. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Оценка удельного содержания и природы сорбционных центров оксигидроксидов железа (III) и циркония (IV) // Изв. АН. Сер. хим., 2004. (в печати)
6. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: СП РАН Наука, 1999. 470 с.
7. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов в растворах электролитов // Журн. неорган. химии, 2000. Т. 45, № 9. С. 1462–1467.
8. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 138 с.
9. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.
10. Sherman D.M., Randall S.R. Surface Complexation of As(V) to Fe(III) (hydr)oxides: Structural Mechanism from ab Initio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003. Vol. 67, № 22. P. 4223–4230.