

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОГЕЛЕЙ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (III), ЦИРКОНИЯ (IV) И ХРОМА (III)

Ю.П. Семушина, С.И. Печенюк

Изучено влияние сорбированных анионов HPO_4^{2-} и H_2AsO_4^- на кислотно-основные свойства поверхности оксигидроксидов Fe(III), Cr(III) и Zr(IV) с рН осаждения 9. Кислотно-основные свойства поверхности характеризовали величиной рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ определяли потенциометрическим титрованием по методу Паркса. Установлено, что сорбция HPO_4^{2-} -иона приводит к повышению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, а сорбция H_2AsO_4^- – напротив, к значительному ее понижению. Нагревание в растворах NaCl и Na_2SO_4 воздействует на оксигидроксиды с сорбированными анионами слабее, чем просто на свежесаженные гидрогели.

Введение. Кислотно-основные свойства поверхности адсорбентов можно выражать величиной рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). Это является обычной практикой в работах зарубежных ученых: в любой статье по вопросам адсорбции адсорбент, помимо величины удельной поверхности, характеризуется величиной $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, например, [1]. Известно, что величины $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ коррелируют с величинами констант кислотно-основной диссоциации поверхностных ОН-групп [1, 2]. По изменению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ можно, следовательно, судить об изменениях кислотно-основных свойств поверхности оксигидроксида. Ранее мы определили величины $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ряда оксигидроксидов, свежесаженных и подвергнутых разного рода обработке [3-5]. Здесь изучено влияние адсорбированных фосфат- и арсенат-ионов на кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов железа (III), циркония (IV) и хрома (III).

Эксперимент. Исходные гели готовили, как описано ранее [3, 4]. Использовали только одно значение рН осаждения - 9. Это значение ранее широко использовалось нами в сорбционных исследованиях и в то же время близко к необходимому для получения образцов с $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, близким к истинному, т.е. не зависящему от концентрации электролита в растворе [3]. Для получения образцов для титрования с сорбированным анионом проводили сорбцию фосфат (HPO_4^{2-})- и арсенат- (H_2AsO_4^-) ионов, с последующей трехкратной отмывкой геля от маточного раствора с помощью центрифуги. Величина сорбции как арсената, так и фосфата составляла $\sim 1,1$ ммоль/г геля. Полученные таким образом гидрогели репульпировали в воде и разбавляли в мерной колбе до 50 мл. Образцы либо сразу же титровали, либо предварительно подвергали старению в течение 18 часов при температуре 96°C в 1М растворе NaCl или в 0,5М растворе Na_2SO_4 с последующей трехкратной отмывкой от маточного раствора с помощью центрифуги (одинаково для всех образцов). Дополнительными опытами было установлено, что при старении десорбции анионов сорбата с поверхности гелей не происходит. Для этого в течение старения из системы отбирали пробы и анализировали на содержания фосфат- или арсенат-ионов.

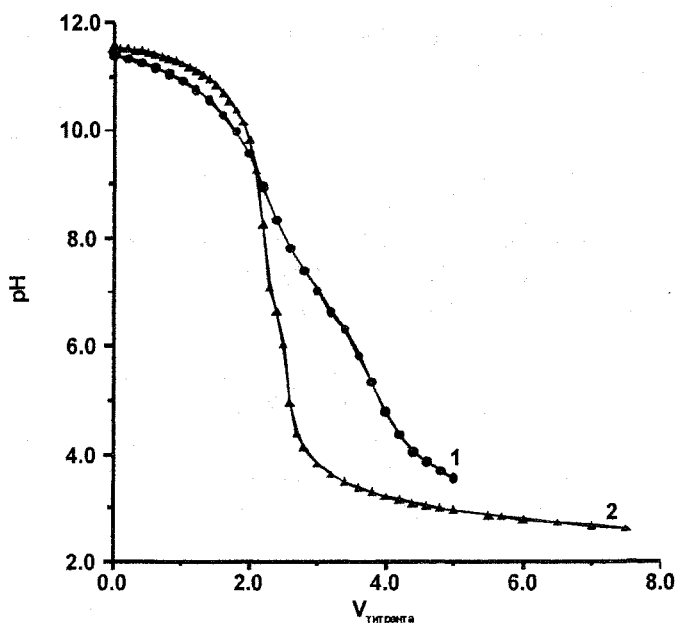


Рис. 1. Пример кривой титрования Fe-геля, состаренного в 1,0 М NaCl, среда 0,5 М NaCl: 1 – кривая титрования Fe-геля; 2 – «холостой» опыт

Точку нулевого заряда определяли по методу Паркса [6]. Для потенциометрического титрования использовали кварцевую ячейку полуоткрытого типа и иономер И-160М со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07СР и вспомогательным электродом ЭСр-10103, погруженными в реакционную смесь. Для приготовления раствора фоновго электролита брали соответствующие аликвоты раствора NaCl (4 М), чтобы в конечном объеме (200 мл) получить концентрацию 0,5 и 1,0 М. Гель и раствор электролита синхронно продували аргоном для удаления растворенного CO_2 до установления постоянного значения pH. Затем суспензию вносили в раствор электролита. Для установления первоначального значения pH добавляли строго определенное и во всех случаях для данной серии образцов одинаковое количество раствора безкарбонатной щелочи (1 или 2 мл 0,1-0,25 N NaOH) и титровали суспензию соляной кислотой (0,1 N), с интервалом 0,1 мл/2 мин. Каждому эксперименту по титрованию образца геля соответствовал «холостой» опыт титрования раствора электролита в тех же условиях. Величину $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ находили графическим путем, как точку пересечения графиков зависимости $\text{pH}_{\text{суп}} \text{ vs } V_{\text{титранта}}$ и $\text{pH}_{\text{эл}} \text{ vs } V_{\text{титранта}}$. Полученные результаты представлены в табл. 1, 2; примеры кривых титрования - на рис. 1-4. Для сравнения приведены соответствующие данные для гидрогелей без сорбированных анионов.

Результаты. Из приведенных таблиц видно, что сорбция анионов и выдержка свежесозданных гидрогелей в растворах хлорида и сульфата натрия приводит для каждого изученного гидрогеля к несколько отличным результатам.

Таблица 1

 $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гидрогелей с pH осаждения 9, фон 0,5 М NaCl

Условия получения геля	Разновидность гидрогеля		
	Fe-гель	Zr-гель	Sr-гель
Без сорбированного аниона			
Свежесозданный	9,00	8,10	9,05
Состарен в NaCl	9,30	4,20	8,75
Состарен в Na_2SO_4	9,80	6,45	8,95
С сорбированным фосфат-ионом			
Свежесозданный	9,68	8,85	10,25
Состарен в NaCl	8,65	8,55	9,75
Состарен в Na_2SO_4	9,50	8,65	10,28
С сорбированным арсенат-ионом			
Свежесозданный	6,85	5,35	8,15
Состарен в NaCl	6,85	6,35	8,35
Состарен в Na_2SO_4	6,55	6,10	7,85

Таблица 2

 $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гидрогелей с pH осаждения 9, фон 1,0 М NaCl

Условия получения геля	Разновидность гидрогеля	
	Fe-гель	Zr-гель
Без сорбированного аниона		
Свежесозданный	8,65	9,00
Состарен в NaCl	9,20	6,40
Состарен в Na_2SO_4	10,00	6,30
С сорбированным фосфат-ионом		
Свежесозданный	9,05	8,40
Состарен в NaCl	7,64	8,10
Состарен в Na_2SO_4	8,90	8,00
С сорбированным арсенат-ионом		
Свежесозданный	6,40	4,90
Состарен в NaCl	8,68	5,80
Состарен в Na_2SO_4	8,39	5,70

Сорбция гидрофосфат-ионов приводит в случае всех трех гелей к существенному повышению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ в среде 0,5 М NaCl и к относительно небольшим изменениям в среде 1,0 М NaCl (см.

табл. 1, 2), а сорбция дигидроарсенат-ионов, напротив, к существенному снижению $pH_{Тнз}$. Следует отметить, что сорбированные HPO_4^{2-} и $H_2AsO_4^-$ анионы занимают около 60 % и 30 % имеющихся на поверхности гидрогелей монодентатных сорбционных центров, содержание которых было оценено нами в $3,0 \div 3,5$ ммоль-центров/г [7], и каждый анион HPO_4^{2-} занимает 2 центра, а

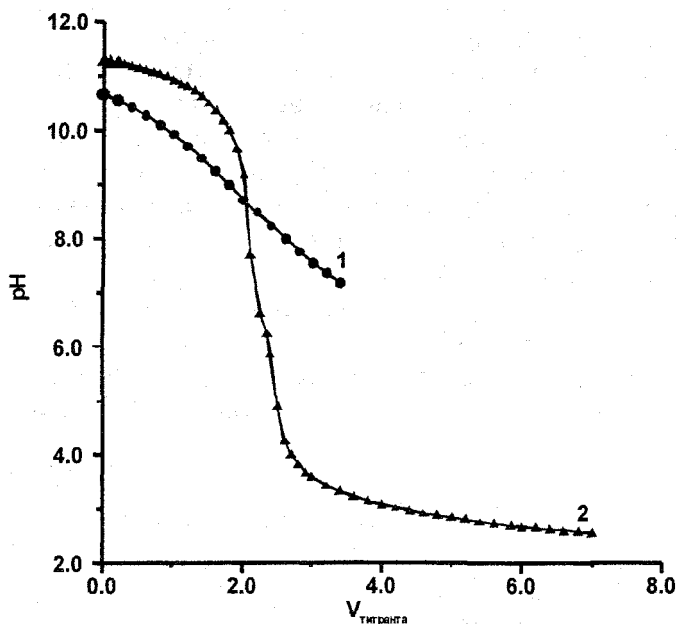


Рис. 2. Пример кривой титрования Fe-геля с сорбированным фосфат-ионом, состаренного в 1,0 М NaCl, среда 0,5 М NaCl: 1 – кривая титрования Fe-геля; 2 – «холостой» опыт

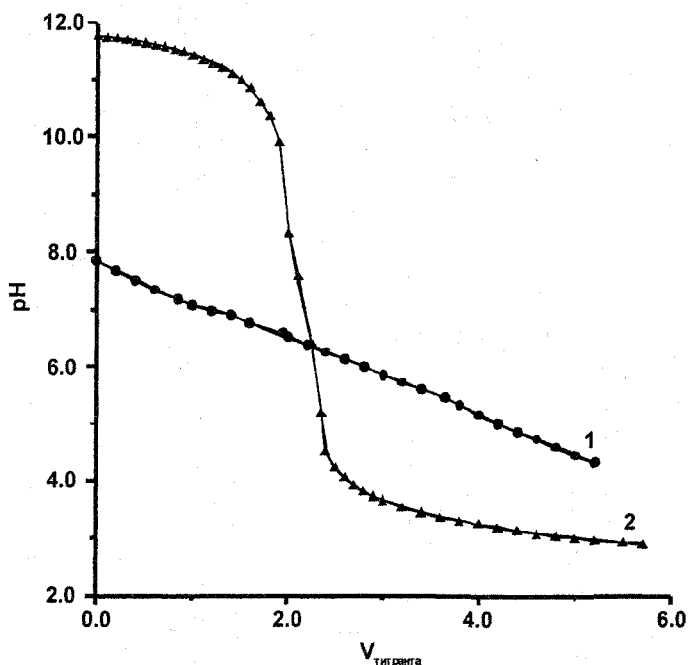


Рис. 3. Пример кривой титрования Zr-геля с сорбированным арсенат-ионом, состаренного в 1,0 М NaCl, среда 0,5 М NaCl: 1 – кривая титрования Zr-геля; 2 – «холостой» опыт

$H_2AsO_4^-$ – соответственно один центр. Итак, в результате сорбции фосфат-ионов свежесаживаемыми гелями их $pH_{Тнз}$ возрастает на 0,7 – 1 ед. pH, т.е. область положительного заряда образцов расширяется, поскольку фосфат-ионы вносят дополнительный отрицательный заряд, что увеличивает способность поверхности сорбировать протоны. Несмотря на то, что фосфат- и арсенат-ионы являются очень близкими аналогами, они по-разному влияют на свойства поверхности. Вероятно, имеет большое значение то, что мы имели дело с дигидроарсенатом, но с гидрофосфатом. Дигидроарсенат вносит на поверхность значительно меньший отрицательный заряд, и сам менее склонен присоединять протоны, чем гидрофосфат, а возможно, даже склонен диссоциировать с отщеплением протонов, в результате чего сорбированный дигидроарсенат подкисляет поверхность.

Выдержка в среде электролита при нагревании приводит для гелей с сорбированным гидрофосфат-ионом к незначительному снижению $pH_{Тнз}$ при обеих концентрациях фонового электролита. Для гелей с сорбированным дигидроарсенат-ионом аналогичная выдержка, в подавляющем большинстве случаев, приводит к некоторому повышению $pH_{Тнз}$.

Ранее мы показали [8], что такая обработка для цирконогеля приводит к потере молекулы воды, образованию цирконила и полимерных форм, что, естественно, приводит к ослаблению основных и усилению кислотных свойств оксигидроксида. Для хромогеля, который при той же обработке сохраняет состав $Cr(OH)_3$ [9], кислотно-основные свойства почти не изменяются. В дальнейшем у хромо- и феррогелей имеет место однотипное поведение, а поведение цирконогеля значительно отличается.

Обработка раствором хлорида натрия при нагревании приводит к более сильному снижению $pH_{Тнз}$ феррогеля, чем обработка раствором сульфата натрия. Хромогель, как и в других случаях, реагирует на обработку слабо, но так же слабо реагирует на нее и цирконогель, его кислотно-основные свойства

как бы стабилизируются. Возможно, имеет место образование слоя фосфата циркония на поверхности. Видно (см. рис. 1), что в результате старения кривая титрования феррогеля без сорбированного фосфата очень похожа на кривые титрования кристаллических оксигидроксидов. Действительно, ранее [9] было показано, что феррогель в этих условиях в значительной степени кристаллизуется с образованием гематита. Феррогель же с сорбированным фосфатом, состаренный в тех же условиях, дает кривую титрования, типичную для гелей (см. рис. 2).

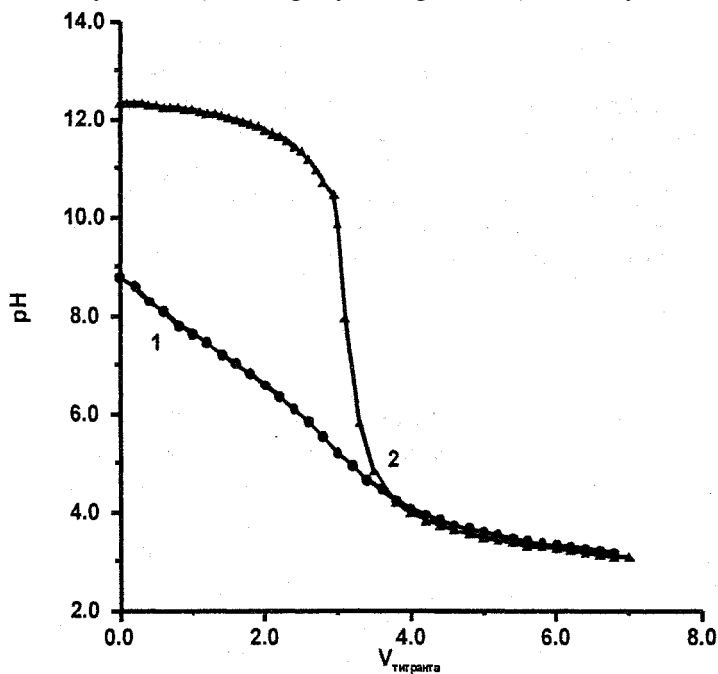


Рис. 4. Пример кривой титрования Zr-геля состаренного в 1,0 М NaCl, среда 0,5 М NaCl:
1 – кривая титрования Zr-геля; 2 – «холостой» опыт

сульфатном электролите приводит к гораздо меньшим изменениям, чем старение в присутствии хлорид-ионов.

Выводы. Итак, сорбированные гидрофосфат-ионы несколько повышают $pH_{ТНЗ}$ гидрогелей оксигидроксидов железа (III), хрома (III) и циркония (IV) (на 0,7-1,2 ед. pH в среде 0,5 М NaCl). Сорбированные дигидроарсенат-ионы, напротив, снижают $pH_{ТНЗ}$ (на 2,0-4,0 ед. pH). И те и другие сорбированные анионы делают величины $pH_{ТНЗ}$ более стабильными по отношению к концентрации электролита и старению в растворе электролита при нагревании.

Литература

1. Niemstra T., van Riemsdijk W.H. // J. Colloid and Interface Sci. - 1996. - V. 179. - P. 488-508.
2. Печенюк СИ. // Успехи химии. - 1992. - Т. 61. - № 4. - С. 711-733.
3. Печенюк СИ. // Изв. АН. Серия хим. - 1999. - № 2. - С. 229.
4. Печенюк СИ., Матвеев СИ. // Изв. АН. Серия хим. - 2000. - № 8. - С 1329-1332.
5. Печенюк СИ. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. - Л.: Наука, 1991. - 246 с.
6. Parks G.A., de Bruyn P.L. // J. Phys. Chem. - 1962. - V. 66. - P. 967.
7. Печенюк СИ., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. // Изв. АН. Серия хим. - 2005. - № 8. - С.1736.
8. Печенюк СИ., Кузьмич Л.Ф., Михайлова Н.Л. // Журн. неорган. химии. - 2003. - Т. 48. - № 9. - С. 1420-1425.
9. Печенюк СИ., Кузьмич Л.Ф., Макарова Т.И., Михайлова Н.Л. // Журн. неорган. химии. - 2003 - Т. 48. - № 8. - С. 1255-1265.

Поступила в редакцию 3 октября 2006 г.