



УДК 541.183.57:547.47

Гелеобразные оксигидроксиды и цитрат-ионы: конкуренция между адсорбцией и комплексообразованием

Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И.

Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Апатиты, Академгородок, Мурманская область

Поступила в редакцию 15.06.2011 г.

Аннотация

Изучена сорбция цитрат-ионов (Cit) на свежесоздаваемых оксигидроксидах Al и Fe (III) из 0.5 М раствора NaCl в области исходных концентраций ($C_{исх}$) $1 \div 25$ ммоль/л. Установлено, что в области $C_{исх} \leq 5$ ммоль/л преобладает сорбция Cit, а при $C_{исх} > 10$ ммоль/л - комплексообразование Cit с катионами Al^{3+} и Fe^{3+} , в результате которого происходит частичное растворение геля.

Ключевые слова: оксигидроксид, гидрогель, алюминий, железо, цитрат-ионы, сорбция, комплексообразование

The sorption of citrate-ions (Cit) on freshly precipitated Al and Fe(III) oxyhydroxides from 0.5 M NaCl solution at initial concentrations (C_{init}) $1 \div 25$ mMole per l has been investigated. I was found that at $C_{init} \leq 5$ mMole per l the sorption predominates, but at $C_{init} > 10$ mMole per l the sorption and complex formation of Cit with Al^{3+} and Fe^{3+} cations takes place simultaneously. As result of this the gel dissolves partially.

Keywords: oxyhydroxide, hydrogel, aluminium, iron, citrate-ions, sorption, complex formation

Введение

Анионы лимонной кислоты $C_3H_5O(COOH)_3$ ($K_{д1}=8.6 \cdot 10^{-4}$, $K_{д2}=1.7 \cdot 10^{-5}$, $K_{д3}=4.0 \cdot 10^{-6}$, при $25^\circ C$ [1]) являются интересным объектом для изучения их сорбции вследствие способности играть роль моно-, би- и тридентатного лиганда и геометрической конфигурации типа уплощенной пирамиды. До сих пор их сорбция оксигидроксидными (ОГ) сорбентами была изучена только на гетите [2,3], где было показано, что цитрат-ионы (Cit) по своей сорбируемости близки к фосфат-ионам и занимают 3 сорбционных центра (СЦ). Однако сорбционная емкость кристаллического гетита очень мала, поэтому сорбция в работах [2, 3] изучена в области исходных концентраций $Cit \leq 0.001$ моль/л.

Ранее нами проведено систематическое изучение сорбции фосфат- и арсенат-ионов гидрогелями ОГ железа (III), циркония (IV), хрома (III) и алюминия [4, 5]. Установлено, что сорбционная емкость гидрогелей ОГ на 2-3 порядка выше, чем кристаллических ОГ, что позволяет расширить область исходных концентраций и делать более точные измерения сорбции. Целью изучения сорбции Cit на гидрогелях

ОГ было установить, как кислотнo-основнoе свойства и геометрическая конфигурация аниона влияет на его сорбируемость. В данной работе впервые изучена сорбция Cit на свежеприготовленных аморфных ОГ алюминия и железа (III).

Эксперимент

В качестве сорбентов были использованы алюмогель с рН осаждения (pH_{oc}) 6 и феррогель с pH_{oc} 5. Гели ОГ получали щелочным гидролизом водных растворов $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («ч», 20.6 г Al/л) и $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (64.3 г Fe/л) по методике, описанной ранее [6]. Сорбцию проводили в присутствии NaCl с ионной силой μ 0.5 и 1, в интервале исходных концентраций Cit ($C_{исх}$) $1 \div 25$ ммоль/л. Методика сорбционных исследований описана ранее в работах [5, 7]. Концентрация сорбента составляла 4 г/л в расчете на $Fe(OH)_3$ и 2.5 г/л в расчете на $Al(OH)_3$. Растворы сорбата получали разбавлением раствора цитрата натрия с концентрацией ~ 0.3 моль/л.

Величину сорбции определяли двумя способами. Во-первых, как обычно, после установления сорбционного псевдоравновесия в течение 1 ч, фазы разделяли фильтрацией, отбирали пробы фильтрата и титровали 0.1 М HCl по метилоранжу в присутствии диэтилового эфира [8], определяя остаточную (равновесную) концентрацию (C_p) Cit. Чувствительность определения составляет 10^{-6} моль Cit. Этим же способом точно определяли $C_{исх}$. Во-вторых, осадки сорбента, промытые водой до нейтральной реакции, сушили в эксикаторе над гранулированной NaOH до постоянной массы, а затем анализировали на содержание углерода методом автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе «CS-2000». Среднее квадратичное отклонение результатов определения $\pm 0.25\%$. Путем прокаливания при $900^\circ C$ определяли содержание в осадках сорбента Al_2O_3 или Fe_2O_3 и пересчитывали сорбцию на 1 г $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$. При этом исходили из того, что в высушенном осадке ОГ присутствуют цитрат-ионы $C_6O_7H_6^{2-}$ (М.м.190), поскольку рН суспензии при сорбции находились в области 6-7.

Пример расчета.

В высушенном остатке сорбента-алюмогеля найдено 7.44 масс.% C; в результате прокаливания потеря массы составляет 50%. Остаток представляет собой Al_2O_3 . При прокаливании удалились вода и цитрат-ионы. В ионе $C_6O_7H_6^{2-}$ содержится 37.9% C, следовательно, 7.44 % C соответствуют 19.63 % Cit. Если из 100 единиц осадка осталось 50 ед. Al_2O_3 , то удалилось также 30.37 ед. воды.

$$Al_2O_3: Cit : H_2O = 50/102 : 19.63/190 : 30.37/18 = 1:0.21:1.69$$

Это соответствует формуле $Al_2O_3(Cit)_{0.21}(H_2O)_{1.69}$ или $2AlO(OH)(Cit)_{0.21}(H_2O)_{0.69}$, то есть $AlO(OH)(Cit)_{0.105}(H_2O)_{0.35}$, следовательно, содержится 0.1 моль цитрата/моль $Al(OH)_3$ или $0.105/78 = 1.34$ ммоль Cit/г $Al(OH)_3$. Аналогичные расчеты проделаны для всех случаев. Вопрос о погрешности за счет возможной сорбции карбонат-ионов из растворов и углекислого газа из воздуха обсуждается ниже. Результаты экспериментов представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

Присутствие сорбированных цитрат-ионов в осадках сорбентов подтвердили также методом ИК-спектроскопии (рис. 2). ИК-спектры образцов получали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в области $4000-400$ cm^{-1} в таблетках с KBr.

Обсуждение результатов

В табл. 1 и 2 обращает на себя внимание факт, что при низких $C_{исх}$ цитрата (до ~ 10 ммоль/л) в случае алюмогеля равновесные концентрации (C_p), вычисленные, исходя из данных титрования равновесных растворов и из данных анализа осадков, хорошо совпадают друг с другом, за исключением первых точек, где $C_{исх} = 1-2$ ммоль/л. В образцах, соответствующих этим первым точкам, содержание C в сорбенте завышено, что можно объяснить сорбцией карбонат-ионов совместно с цитрат-ионами. Как показано в работе [9], сорбция карбонат-ионов, присутствующих в растворе сорбата за счет контакта с атмосферой, в присутствии значительных количеств конкурирующих ионов не превышает для используемых здесь гидрогелей 0.3 ммоль/г, а адсорбция CO_2 из воздуха – 0.1 ммоль/г. При наименьших $C_{исх}$ следует, по-видимому, в обоих случаях внести поправку на сорбцию карбонат-ионов, которая при данной концентрации ионного фона составила 0.17 ммоль/г $Al(OH)_3$ и 0.16 ммоль/г $Fe(OH)_3$, т.к. при этом сорбция Cit еще не достигает насыщения. При более высоких $C_{исх}$ величина сорбции Cit близка к насыщению, сорбцией карбоната можно пренебречь.

Таблица 1. Результаты экспериментов по сорбции цитрата на алюмогеле

№ п/п	$C_{исх}$, ммоль/л	C_p ,* ммоль/л	Al,% потери	C ,%	Остаток. от прокаливания,%	A_{Cit} ,** М моль/г $Al(OH)_3$	A_{Cit} ,*** М моль/г $Al(OH)_3$
1	1.24	0.16	0.3	-	-	-	0.43
2	1.34	0.06	0.0	-	-	-	0.47
3	1.65	0.09	0.0	4.36	48.82	0.79	0.62
4	2.38	0.77	4.3	-	-	-	0.67
5	3.10	0.72	6.6	5.57	49.33	1.02	1.01
6	4.65	2.50	15.0	5.53	50.49	0.99	0.99
7	6.77	4.33	22.0	-	-	-	1.25
8	6.84	4.42	18.4	6.30	49.44	1.15	1.15
9	6.92	3.47	11.6	5.63	49.71	1.02	1.53
10	8.36	6.50	29.7	5.84	~50	1.06	1.06
11	8.62	6.17	31.0	-	-	-	1.42
12	13.83	11.82	46.5	7.44	~50	1.34	1.50
13	16.31	12.37	40.5	4.16	53.5	0.70	2.63
14	23.16	18.83	52.0	4.08	53.96	0.68	3.6

*Величины C_p даны по результатам титрования; **По содержанию C ; ***По результатам титрования

В точках 5-12 (табл. 1) наблюдается хорошее совпадение величин сорбции, вычисленных исходя из равновесных концентраций и содержания C . В интервале $C_{исх}$ 1-13 ммоль/л (соответственно, C_p 0-10 ммоль/л) изотерма сорбции цитрат-ионов удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра с параметрами $A_\infty = 1.33 \times 10^{-3}$ моль/г и $K=2040$ л/моль·г. Эта величина A_∞ \sim в 3 раза меньше, чем для сорбции фосфат-ионов на алюмогеле с тем же pH_{oc} [9]. При $C_{исх} > 15$ ммоль/л расхождения между величинами сорбции, определенными обоими методами, становятся очень велики.

Таблица 2. Результаты экспериментов по сорбции цитрата на феррогеле

№ п/п	Сисх, ммоль/л	С _p ,* ммоль/л	Fe,% потеря	С,%	Остаток. от прокаливания,%	А _{Сит} , ммоль/г Fe(OH) ₃
1	1.35	0.0	0	3.25	67.12	0.49(0.33)
2	2.63	0.0	0.57	4.84	63.46	0.79(0.63)
3	3.60	0.40	1.67	4.95	63.33	0.80
4	4.14	0.09	1.60	6.89	69.18	1.03
5	4.20	1.06	3.01	5.09	65.20	0.81
6	6.20	2.51	2.87	6.08	67.52	0.94
7	9.12	5.43	3.97	6.13	66.18	0.96
8	11.14	7.40	4.64	6.35	66.80	0.98
9	18.44	15.05	7.80	5.86	66.07	0.92
10	23.00	20.00	10.81	5.30	65.40	0.84

*Величины С_p вычислены из величин сорбции по данным содержания С.

Очевидно, конкуренция со стороны комплексообразования настолько усиливается, что мешает и сорбции, и титриметрическому определению С_{ит} в растворе. В случае сорбции С_{ит} на феррогеле титрование равновесных растворов по методике [8] дает очень завышенные результаты, по-видимому, из-за присутствия в растворе цитратных комплексов Fe (III). Поэтому в табл. 2 приведены только величины С_p, вычисленные из значений А, найденных по содержанию углерода. Тем не менее, изотерма сорбции С_{ит} на феррогеле также хорошо описывается уравнением Ленгмюра с параметрами: $A_{\infty} = 0.97 \times 10^{-3}$ моль/г и $K=8645$ л/моль г (рис. 1).

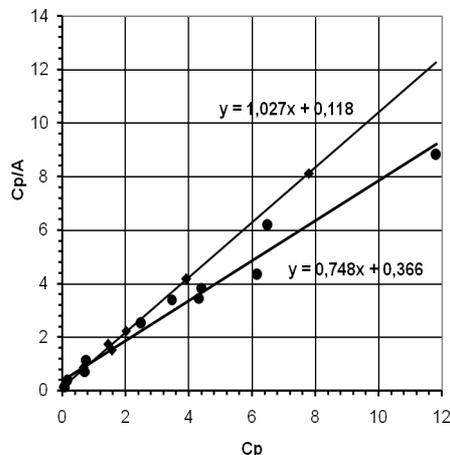


Рис. 1. Изотермы сорбции цитрат-ионов на феррогелях (верхняя прямая) и алюмогелях (нижняя прямая), представленные в линейной форме уравнения Ленгмюра

Присутствие С_{ит} в образцах алюмо- и феррогелей в результате сорбции подтверждается наличием в их ИК-спектрах характерных полос поглощения цитрат-ионов в области: 1600-1650 и 1400-1450 см⁻¹ (рис. 2).

Полученные результаты показывают, что сорбция цитрат-ионов ферро- и алюмогелем имеет место, но при указанных концентрациях сорбента изотерма сорбции выходит на плато уже в области равновесных концентраций около 3 ммоль/л, и предельная сорбция достигает ~1 ммоль/г Fe(OH)₃ и ~1.3 ммоль/г Al(OH)₃. Это соответствует использованию сорбционных центров (СЦ): 2 ммоль-

центров/г из 3 возможных [9] для феррогеля и 2.5 ммоль-центров/г из 5 возможных [9] для алюмогеля. Это подтверждает выводы, сделанные в работе [2] о том, что сорбируемость цитрат-ионов ниже, чем фосфат-ионов, обладающих сходными кислотно-основными свойствами и аналогичными ионными формами (т.е. с зарядом -1, -2 и -3). Вероятно, это связано с большими размерами и высокой степенью гидратации цитрат-ионов.

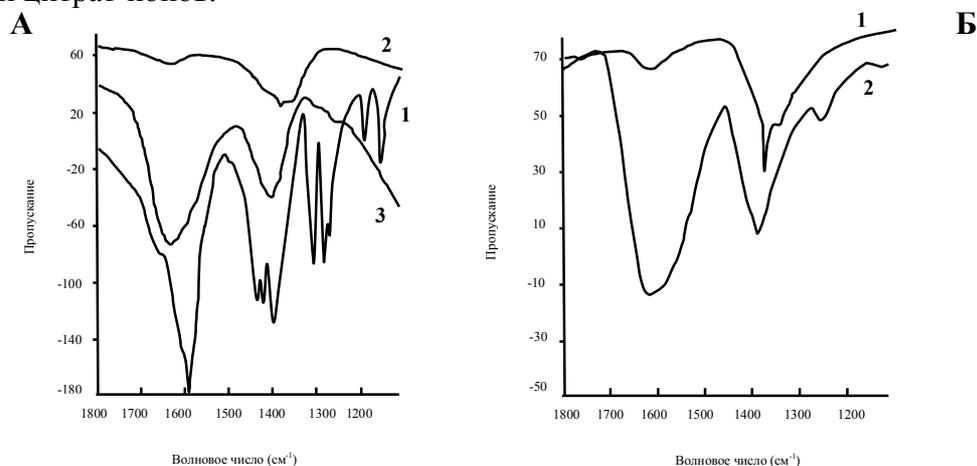


Рис. 2. ИК-спектры. А. – (1) цитрат натрия; (2) ОГ алюминия с pH_{oc} 6,0; (3) ОГ алюминия с pH_{oc} 6,0 с сорбированными цитрат-ионами. Б. – (1) ОГ железа (III) с pH_{oc} 5,0; (2) ОГ железа (III) с pH_{oc} 5,0 с сорбированными цитрат-ионами

При повышении $C_{исх}$ величина сорбции не возрастает, но начинается постепенное растворение гидрогелей, для феррогеля – довольно незначительное, но очень сильное для алюмогеля. Установлено [10], что катионы алюминия образуют с цитрат-ионами моно- и полиядерные комплексы с соотношением $Al:Cit = 1:1$, причем равновесие комплексообразования устанавливается медленно, в течение 2 суток при комнатной температуре, тогда как равновесие сорбции – напротив, за период времени не более 1ч. Расчет показывает, что по мере возрастания исходной и, соответственно, равновесной концентрации C_{it} соотношение $Al:Cit$ в фильтрате после сорбции все более приближается к 1:1. Для феррогеля отношение $Fe:Cit$ в равновесном растворе после сорбции также стремится к постоянному значению 1:(4-5), хотя известно, что железо (III) образует с цитрат-ионами комплексные соединения с отношением $Fe:Cit = 1:3$ [11], 1:1 [12, 13].

Поскольку при изучении сорбции алюмо- и феррогелями таких анионов, как фосфат или оксалат, мы никогда не наблюдали растворения сорбента при тех же значениях pH суспензии, приходится сделать вывод, что это растворение есть результат комплексообразования. Следовательно, в изучаемой системе имеют место два одновременных, независимых друг от друга процесса с разной скоростью – быстрой сорбции и медленного комплексообразования.

Заключение

При сорбции цитрат-ионов на свежеприготовленных гидрогелях оксидгидроксидов железа (III) и алюминия имеет место конкуренция между сорбцией цитрат-ионов на поверхности геля и его растворением за счет образования цитратных комплексов металла в растворе. Первая преобладает в области исходных концентраций цитрата <5 ммоль/л, а вторая - в области >10 ммоль/л.

Сорбируемость цитрат-ионов в ~1.5 раза ниже, чем фосфат-ионов при равных условиях.

Список литературы

1. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 305 с.
2. Bowden J.W., Nagarajan S., Barrow et. al. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charged mineral surface // Aust. J. Soil Res. 1980. V.18. P. 49-60.
3. Geelhoed J.S. Niemstra T., van Rjemsdijk W.H. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite // Environ Sci. Technol. 1998. V.32. P. 2119-2123.
4. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксилах металлов // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2008. Т.8. Вып.3. С. 380-429.
5. Семушина Ю.П. Сорбция анионов из водных растворов гелеобразными оксигидроксидами железа (III), хрома (III) и циркония (IV): автореф. дис. канд. хим. Наук. Челябинск: ЮУрГУ, 2009. 179 с.
6. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г. и др. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe (III) // Журн. неорган. химии. 1985. Т.30. №2. С. 311-316.
7. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2008. Т.8. Вып.5. С. 779-789.
8. Эшворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. М.: Химия. Т.1. 1968. 554 с.
9. Печенюк С.И., Будникова Н.А. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа (III) и алюминия // Вестник ЮУрГУ. Математика, физика, химия. 2006. Вып.7. С. 233-238.
10. Иванова В.Ю., Чевела В.В., Шамов Г.А. и др. Состав и структура цитратов и тартратов алюминия (III) в водных растворах // Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик. 2002. Т.1. С. 201-204.
11. Пятницкий И.В. О составе и устойчивости комплексов железа с лимонной, винной и триоксиглутаровой кислотами в щелочной среде // Укр. хим. журн. 1957. Т.23. №3. С. 593-598.
12. Григорьева В.В., Цимблер С.М. Комплексные соединения железа (III) с оксикислотами. // Журн. неорган. химии. 1968. Т.13. №2. С. 492-497.
13. Григорьева В.В., Цимблер С.М. Количественные характеристики комплексных соединений железа (III) с некоторыми оксикислотами // Укр. хим. журн. 1972. Т.38. №3. С. 232-238.

Печенюк София Ивановна – профессор, д.х.н., гл. научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Семушина Юлия Петровна – младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Кадырова Галиябану Измаиловна – к.х.н., ст. науч. сотр. Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Pechenyuk Sofia I. - The Professor, Doctor of chemical Sciences, the main scientific employee of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V.Tananaev, E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Semushina Julia P. - junior research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev

Kadyrova Galiyabanu I. – major research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev