



УДК 541.183.57

Сорбция анионов $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ на оксигидроксидах железа (III) и алюминия

Семушина Ю.П., Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Российской академии наук, Апатиты

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

Изучена сорбция $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ -ионов на поверхности гидрогелей оксигидроксилов (ОГ) железа (III) и алюминия в зависимости от pH осаждения ($\text{pH}_{\text{ос}}$) гидрогелей и природы фонового электролита (NaClO_4 , NaCl и Na_2SO_4 в случае $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и KCNS в случае $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$). Найдено, что изученные трехзарядные ионы по их адсорбционному сродству к ОГ железа (III) можно расположить в следующий ряд: $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \geq [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \gg [\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$.

Ключевые слова: сорбция, оксигидроксид, железо, алюминий, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ -ион, $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ -ион, изотерма

The sorption of $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ ions on the surface of oxihydroxide hydrogels of iron (III) and aluminum depending on the hydrogels precipitation pH and the nature of background electrolyte (NaClO_4 , NaCl and Na_2SO_4 for $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and KCNS for $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$) was studied. It is found that one can arrange the studied tri-charged ions in the following row: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \geq [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \gg [\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ depending on their adsorption affinity to the iron (III) oxihydroxide.

Keywords: sorption, oxyhydroxide, iron (III), aluminum, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ion, $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ ion, isotherm

Введение

Сорбция комплексных ионов, и анионов в частности, изучена в несравненно меньшей степени, чем сорбция простых ионов [1]. В ходе систематических исследований сорбции анионов на аморфных оксигидроксидах (ОГ) мы поставили задачу изучить сорбцию комплексных анионов, которые обладают большим радиусом и не изменяют свой заряд в широкой области pH раствора. В литературе имеются лишь некоторые сведения о сорбции ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [2, 4] и цианидных комплексов меди $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$ [3] и цикл работ по изучению сорбции анионных комплексов платиновых металлов на оксигидроксидах [5]. Комплексы платиновых металлов подвергаются в ходе сорбции гидролитическому расщеплению (гетерогенному гидролизу [5]), если константа устойчивости ($K_{\text{уст}}$) $K_{\text{уст}} < 10^{37}$, и сорбируются на положительно заряженной поверхности за счет электростатических сил [2-4], если $K_{\text{уст}} > 10^{37}$.

Хотя ранее было установлено [5], что при сорбции на гидрогелях ОГ анионные комплексы с такой устойчивостью обычно подвергаются гетерогенному гидролизу, но процесс этот может быть замедленным, в том случае, когда комплекс кинетически инертен, что было продемонстрировано на примере анионов $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CNS})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [5]. Оба изучаемых здесь комплекса весьма кинетически инертны, во-первых, как все комплексы хрома (III) [7], во-вторых, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ - как комплекс хелатный, распад которого затруднен размыканием трех пятичленных циклов, а $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ - как большинство роданидных комплексов [7]. Поэтому мы сочли, что гетерогенный гидролиз не будет здесь вносить существенного вклада в сорбционный процесс.

Сорбционное осаждение комплексных ионов на ОГ может быть использовано как способ получения катализаторов на носителях [6], но для этого следует знать, как ведут себя комплексные ионы при сорбции.

Исходя из этого, целью настоящей работы было изучение сорбции двух комплексных анионов – $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$, устойчивость которых сильно различается: $K_{\text{уст}}$ первого равна $2.75 \cdot 10^{15}$, а второго – $6.3 \cdot 10^3$ [8].

Эксперимент

В качестве прекурсоров для получения ОГ использовали водные растворы: $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («хч», 97,0 г Fe/л) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч», 23,76 г Al/л). Получение гидрогелей производили из раствора, как описано в работе [9]. Для получения каждого образца ОГ использовали аликвоту исходного раствора соли-прекурсора, соответствующую 5 г/л в расчете на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или 3,16 г/л в расчете на $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гидрогели осаждали при нужном pH ($\text{pH}_{\text{ос}}$), прибавляя к разбавленной до 50 мл аликвоте исходного раствора раствор NaOH до тех пор, пока заданное значение $\text{pH}_{\text{ос}}$ не оставалось постоянным в течение ~ 5 мин. После осаждения гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали. Затем полученную суспензию гидрогеля разбавляли до 25 мл и прибавляли к 25 мл исходного раствора сорбата. Суммарный объем системы составлял 50 мл. В качестве фоновых электролитов использовали NaClO_4 , NaCl , Na_2SO_4 и KCNS «хч».

Синтез изученных комплексов, хотя и описан в литературе [10], но представляет определенные трудности, поэтому мы внесли в методику синтеза некоторые изменения и считаем необходимым его описать.

Синтез комплексов.

$K_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получали путем взаимодействия щавелевой кислоты и оксалата калия с гидроксидом хрома (III). Для получения гидроксида хрома (III) к 80 мл раствора хлорида хрома (III) с концентрацией по хрому 32,5 г/л, добавляли 10,08 г KOH, растворенного в 50 мл воды. Полученный таким образом гидроксид хрома (III) отделяли от маточника центрифугированием и трижды отмывали от маточного раствора. Затем полученный гидроксид хрома растворяли в горячей щавелевой кислоте (20,16 г щавелевой кислоты растворяли в 120 мл воды и нагревали до 80-90⁰C). Далее к этому раствору добавляли раствор 21,9 г оксалата калия в 150 мл воды и упаривали на водяной бане, а затем охлаждали для кристаллизации. Получено 8,01 г соли $K_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, что составляет 27 % от теоретически возможного. Полученную таким образом соль $K_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ анализировали на содержание металла атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400 и на углерод методом автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе CS-2000. Согласно

результатам анализа, по этой методике получен комплекс с примесью оксалата, состава $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 0,5K_2C_2O_4 \cdot 4H_2O$.

Для $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 0,5K_2C_2O_4 \cdot 4H_2O$:

вычислено, масс. %: С – 13,80; Cr – 8,55

найдено, масс. %: С – 14,00; Cr – 8,56.

РДА проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием Cu-K α -излучения (монохроматор – графит). ИК-спектры снимали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в области 4000-400 см⁻¹ (таблетки с KBr). ИК-спектры и дифрактограммы соответствуют описанным в литературе [11, 12]. Кроме того получали комплекс состава $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$, синтезированный по методике [10]. Сорбционные эксперименты проводили с обоими образцами в одинаковых условиях.

$K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ получали следующим образом: нагревали на кипящей бане концентрированный раствор, содержащий 42 г KCNS и 35 г хромовых квасцов. Затем раствор упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока при охлаждении и застывании не получалась красная кристаллическая масса. Ее обрабатывали абсолютным спиртом, в котором $K_3[Cr(CNS)_6]$ очень хорошо растворим, а K_2SO_4 нерастворим. Затем спиртовой раствор отфильтровывали и оставляли испаряться. Получено 7,5 г, что составляет 18 % от теоретически возможного. ИК-спектры и дифрактограммы, полученной комплексной соли соответствуют описанным в литературе [11, 12].

Сорбционные эксперименты.

Для приготовления растворов сорбата использовали 0,1 М раствор $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, аликвоты которого разбавляли до нужных концентраций. В случае $K_3[Cr(CNS)_6]$, поскольку данная комплексная соль гораздо менее устойчива в водном растворе, брали навески этой соли, соответствующие исходным концентрациям, с последующим анализом приготовленных растворов, и сорбционные эксперименты проводили в присутствии избытка лиганда, т.е. на фоне 0,25 М и 0,5 М KCNS, так как при таком избытке лиганда раствор $K_3[Cr(CNS)_6]$ устойчив в течение 2 часов, что достаточно для проведения эксперимента. Растворы сорбата до и после сорбции анализировали спектрофотометрическим методом по собственному светопоглощению в видимой области при $\lambda = 570$ нм ($\epsilon = 162$) для $[Cr(CNS)_6]^{3-}$ -ионов и при $\lambda = 572$ нм ($\epsilon = 91$) для $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ -ионов.

Предварительными экспериментами установлено, что сорбционное псевдоравновесие¹ для $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ -ионов устанавливается приблизительно за 2 часа, а для $[Cr(CNS)_6]^{3-}$ -ионов за 30 минут. Интервал исходных концентраций комплексных ионов составлял $(0,5 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании. Величину сорбции рассчитывали по формуле:

$$A = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot 0,05/m, \text{ моль/г (m – масса сорбента в г)}$$

Относительная погрешность определения величины сорбции А для $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ составляет 10 %, для $[Cr(CNS)_6]^{3-}$ превышает 30%.

¹ Измерения величин сорбции на гидрогелях ОГ не являются равновесными, так как сами аморфные ОГ-фазы неравновесны. Изучаемые нами гидрогели ОГ имеют длительные периоды метастабильности [13], которые позволяют нам проводить «псевдоравновесные» измерения.

Обсуждение результатов

Данные представлены в виде изотерм сорбции, аналогично изотермам сорбции ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [3] и простых анионов (рис. 1). Полученные изотермы сорбции могут быть обработаны по уравнению Ленгмюра. Полученные характеристики приведены в таблице 1. Присутствие примесного внешнесферного $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в составе комплекса $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ не влияет на вид изотерм и параметры уравнения Ленгмюра для этого комплекса.

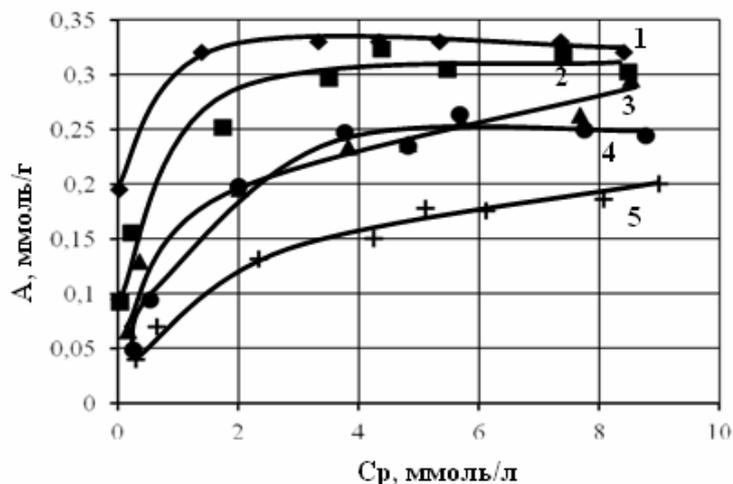


Рис. 1. Изотермы сорбции $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ -ионов на свежесозданном феррогеле, полученном из хлорида железа (III) при $\text{pH}_{\text{ос}}$:
1 – 5,0; 2 – 6,0; 3 – 7,5; 4 – 8,0 и 5 – 9,0, в присутствии 0,5 М NaCl

Таблица 1. Параметры сорбции $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ -ионов на ОГ железа (III)

Исходная соль ОГ	Ионный фон, М	$\text{pH}_{\text{ос}}$	$A \cdot 10^3$, моль/г	K , л/моль
Fe (III)	NaClO ₄ , 0.1	4	0.47	11764
		5	0.39	13677
		6	0.38	4672
		7.5	0.20	7963
		9	0.22	410
	NaCl, 0.5	5	0.33	$> 10^4$
		6	0.32	4810
		7.5	0.28	1270
		8	0.28	1098
		9	0.23	624
	Na ₂ SO ₄	5	0.09	576
7.5		0.10	542	
9		Сорбции нет		
Al (III)	NaClO ₄ , 0.1	6	0.83	$> 10^4$
		7	0.47	6944
		8	0.47	9677
		9	0.29	986
	NaCl, 0.5	6	0.52	8396
		7	0.60	1194
		8	0.28	2336
		9	0.13	1024
	Na ₂ SO ₄	Сорбции нет		

Форма изотерм сорбции $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ на перхлоратном фоне вполне характерна для внешнесферной электростатической сорбции, как мы отмечали в работе [14]. Из таблицы 1 видно, что сульфат-ионы представляют значительную конкуренцию при сорбции $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, и повышение ионной силы в растворе сорбата также отрицательно сказывается на сорбции комплексных анионов.

Изучение сорбции $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ возможно только в присутствии значительного избытка лиганда. В присутствии 0,25 М КСНС величина предельной сорбции достигает 0,2-0,3 ммоль/г $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при рН осаждения 4-5 и 0,3-0,4 ммоль/г $\text{Al}(\text{OH})_3$ при рН осаждения 6-8, а в присутствии 0,5 М КСНС – только 0,1 и 0,2, соответственно. Хотя спектр поглощения комплекса при большем избытке лиганда остается стабильным более долгое время (3 часа, тогда как в отсутствие избытка лиганда спектр остается стабильным лишь 10 минут), очевидно, что избыток лиганда подавляет сорбцию $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$. Нельзя исключить и частичного участия гетерогенного гидролиза в этом сорбционном процессе. Поэтому мы сочли правильным не рассчитывать здесь величины К уравнения Ленгмюра, ограничившись вышеприведенными ориентировочными данными.

Таблица 2. Сравнительные данные по сорбции равнозарядных комплексных анионов $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на феррогеле, полученном из хлорида железа (III) при рНос 5, в отсутствие дополнительного ионного фона

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$		$[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
$A_{\text{max}} \cdot 10^3$, МОЛЬ Г ⁻¹	К, л·МОЛЬ Г ⁻¹	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$, МОЛЬ Г ⁻¹	К, л·МОЛЬ Г ⁻¹	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$, МОЛЬ Г ⁻¹	К, л·МОЛЬ Г ⁻¹
0,38	3980	0,25*	182*	0,40 [3]	>10 ⁵ [3]

*) сорбция данного аниона проведена в присутствии 0,25 М КСНС

Из табл. 2 видно, что изученные трехзарядные ионы по их адсорбционному сродству к ОГ железа (III) можно расположить в следующий ряд: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \geq [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \gg [\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$. Данный ряд можно объяснить, исходя из ионных радиусов сорбируемых ионов, ориентировочный расчет которых мы выполнили, исходя из плотности и мольного объема комплексов. Плотности комплексов $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$, соответственно равны 1,857 (определили в настоящей работе пикнометрическим методом), 1,894 [15] и 1,71 [15] г/см³; мольные объемы равны $38,74 \cdot 10^{-23}$, $28,83 \cdot 10^{-23}$ и $57,45 \cdot 10^{-23}$ см³, соответственно. Радиус $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ равен 0,52 нм, что ~ на 20% больше, чем радиус $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (0,41 нм) и $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (0,45 нм). Чем меньше радиус, тем больше поверхностная плотность заряда иона, и тем выше его сорбируемость (сродство к сорбенту).

Заключение

Из полученных данных следует, что, используя инертный фоновый электролит и область рН осаждения 4-5, в виде комплекса $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ можно ввести в носитель до 0,5 ммоль (26 мг) хрома на 1 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, что, с учетом данных о величине удельной поверхности ОГ [16], дает около 10^{-6} моль/м² или 0,6 ат/нм². Величину сорбции можно регулировать, изменяя рН осаждения ОГ-носителя. Роданидный комплекс, ввиду меньшей сорбируемости, плохой воспроизводимости сорбционных данных, а также в силу того, что он может загрязнять носитель серой, по-видимому, не может быть рекомендован для получения катализатора на носителе.

Список литературы

1. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, вып. 3. С. 380-429.
2. Wen Po Cheng, Huang Ch., Pan J.R. Adsorption behavior of iron-cyanide onto γ - Al_2O_3 interface: a coagulation approach // J. Colloid and Interface Sci. 1999. V. 213. P. 204-207.
3. Barakat M.A. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO_2 -solution interface // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 291. P. 345-352.
4. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Сорбция ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, вып. 10. С. 1902-1907.
5. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах (монография). Л.: Наука. 1991. 236 с.
6. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир. 1966. 508 с.
7. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций М.: Мир. 1971. 592 с.
8. www.novedu.ru (Stability constants).
9. Печенюк С.И., Рогачев Д. Л., Касиков А. Г. и др. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe (III) // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311-316.
10. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г.Брауэра. М.: Мир. 1985. Т. 5.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 504 с.
12. Картоотека JCPDS-JCDD, 2002.
13. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов (обзор) // Изв. РАН Серия хим. 1999. Вып. 6. С. 1029-1035.
14. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Адсорбционное сродство к оксигидроксидам металлов // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, №3, С.
15. Свойства неорганических соединений (справочник). Л.: Химия. 1983. 392 с.
16. Печенюк С. И. Матвеевко С. И., Семушин В. В. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции ОН-групп // Изв. АН серия хим. 2001. Вып. 9. С. 1505-1511.

Печенюк София Ивановна – профессор, д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты

Семушина Юлия Петровна – научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты

Кузьмич Любовь Филипповна – научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты

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

Semushina Julia P. - junior research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials, E-mail: semushinajp@mail.ru

Kuz'mich Lubov Ph. – research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials