

УДК: 54-128:54-125.2:542.61:549.222:549.26:549.281

ИОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА “ХИПЕК” ПРИ КОНТАКТЕ С КИСЛЫМИ И ОСНОВНЫМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

А.А.Лукутцов, Ю.А.Александров, А.В.Малышев, О.Н.Фролова
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Химический факультет
603950, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23
slave@mail.nnov.ru

Поступила в редакцию 16 мая 2004 г.

Показано, что синтетические керамические материалы типа “Хипек” при контакте с концентрированными растворами аммиачной воды, азотной кислоты и с 0,1 М водным раствором ЭДТА способны поставлять в них как катионы, так и анионы, составляющие структуру исследуемых образцов. Ионодонорные свойства керамических материалов контролировали по ионам меди (II), железа (II и III) и фосфат-ионам. Установлено, что в водных растворах аммиачной воды и ЭДТА эти ионы находятся в виде комплексных соединений.

Александров Юрий Арсентьевич – профессор кафедры физической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, действительный член РАЕН, Евро АЕН и Международной ААНОИ, засл. работник Высшей школы РФ, засл. профессор Нижегородского государственного университета.

Область научных интересов: кинетика и катализ (гетерогенный), реакции с участием малых молекул (кислород, озон, метан и др.). Автор научного открытия и 600 оригинальных работ.

Лукутцов Альберт Алексеевич – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.
Область научных интересов: анализ объек-

тов окружающей среды и технологических сред, хроматографические методы.
Автор около 50 публикаций.

Малышев Алексей Владимирович – выпускник кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Фролова Ольга Николаевна – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Образцы пенокерамических материалов синтезированы по реакции кислых фосфатов с алюминисовой пудрой (ПАП-01). В качестве наполнителя использовали глины железистомонтмориллонитового типа или отходы гальванического производства автозавода (ОАО ГАЗ). В резуль-

тате экзотермического процесса получают вспененный водородом, продуктами разложения и парами воды материал, который после прокаливания до 700 °С превращается в твердую пенокерамику.

Исследования проводили на трех образцах пе-

нокерамических материалов. Образец 1 синтезирован на основе глинозема, а образцы 2 и 3 из отходов гальванического производства, содержащих соли Zn (II) (4,5 %), Fe (II и III) (4,5%), Ni (II) (0,87 %), Cr (III) (0,017 %), Mn (II) и Cu (II) (по 0,01 %) и ряд анионов – фосфаты, сульфаты и хлориды. В образец 3 при синтезе вводили дополнительно 3 % мелкодисперсного угля марки СКТ. Во все три об-

разца в реакционную смесь добавляли около 3 % меди (II) в виде сульфата. Эти ионы, а также ионы железа (II и III) и фосфат-ионы использовали в качестве метки, позволившей следить за химической стойкостью исследуемых материалов в процессе контакта с жидкими средами. Сведения по содержанию этих ионов в исследуемых образцах представлены в таблице.

Таблица

Ионный состав (% масс.) пенокерамических образцов 1 – 3 и отношение количества фосфат-ионов к катионам

Образец	% масс.			Мольное отношение		
	Cu (II)	Fe (II, III)	PO ₄ ³⁻	(PO ₄ ³⁻)/(Cu II)	(PO ₄ ³⁻)/Fe (II, III)	(PO ₄ ³⁻)/(Cu II) + Fe (II, III)
1	0,78	3,9	9,3	8,15	1,4	1,19
2	0,82	8,6	18,8	15,7	1,3	1,19
3	0,65	8,3	14,2	14,9	1,0	0,94

Вспененные синтетические керамические материалы (ВСКМ) перспективны как сорбенты в ионообменной хроматографии [1], носители для катализаторов окисления оксида углерода (II) и восстановления [2], тепло- и звукоизоляторов. Важной характеристикой ВСКМ является форма нахождения ионов, перешедших из них в контактирующие среды.

В качестве контактирующих растворов выбраны концентрированные растворы аммиачной воды и азотной кислоты и 0,1 М водный раствор ЭДТА.

Аммиачная вода, являясь хорошим комплексообразователем, извлекает ионы меди из керамической структуры образцов. Водный раствор ЭДТА способен вступать в реакцию комплексообразования не только с ионами меди, но и с разными формами ионов железа, приводит к более глубокому взаимодействию со структурой твердых образцов. Применение в качестве контактирующей среды концентрированного раствора азотной кислоты дает возможность оценить химическую стойкость исследуемых материалов в жестких условиях их эксплуатации с учетом ее сильных окислительных свойств. Контакт с азотной кислотой представляет интерес при возможном использовании пенокерамических материалов в качестве сорбентов для хроматографии с учетом необходимости их регенерации.

Экспериментальная часть

Образцы пенокерамических материалов (1 – 3) массой по 0,2 г каждый приводили в контакт с концентрированными растворами аммиачной воды и азотной кислоты и с 0,1 М водным раствором ЭДТА и выдерживались в них в течение

одной недели. Экспериментально установлено, что за это время успевает установиться равновесие между сорбентом и контактирующим раствором.

При работе с концентрированным раствором аммиачной воды и 0,1 М водным раствором ЭДТА 10 мкл каждого из исследуемых растворов наносили на хроматографическую пластинку “Силуфол” фирмы Kavalier (Чехословакия) и проводили процесс хроматографирования.

Контроль состояния компонентов, перешедших в раствор азотной кислоты, вели после нейтрализации последней концентрированным раствором аммиачной воды и добавления избытка последней для осаждения перешедших в раствор ионов железа (II) и железа (III). Отцентрифугированные прозрачные растворы наносили на тонкослойную хроматографическую пластинку и проводили процесс хроматографирования. В качестве подвижной фазы для элюирования меди (II) использовали систему, состоящую из изопропилового спирта и ацетона в объемном соотношении 1 : 3 каплями концентрированной соляной кислоты на 4 мл смеси. Для разделения ионов железа (II и III), перешедших в 0,1 М водный раствор ЭДТА, в качестве подвижной фазы использовали смесь метанол : гексан в объемном соотношении 1 : 1,5. В этом элюенте ионные формы железа хорошо разделяются, причем железо (III) лучше удерживается хроматографической пластинкой.

Для обнаружения меди (II) на хроматографической пластинке использовали водный раствор гексацианоферроата (II) калия. Ионы железа (II), перешедшие в контактирующий раствор ЭДТА, обнаруживали с помощью водного раствора гексацианоферроата (III) калия.

Результаты и обсуждение

Из рис. 1, а и 1, б видно, что медь (II), перешедшая из образцов 1 – 3 в концентрированные растворы аммиачной воды и азотной кислоты находится в этих растворах в состояниях, отличных от стандартного раствора сульфата меди, взятого в качестве свидетеля (Св).

Как показывает характер изменения параметров удерживания R_f , эти состояния меди (II) различаются для азотнокислых и аммиачных растворов. Это свидетельствует о различном механизме извлечения меди (II), входящую в структуру пенокерамических материалов, контактирующими жидкими средами.

На рис. 1 заметно различие во взаимодействии меди (II) с контактирующими растворами и для исследованных нами трех образцов пенокерамических материалов.

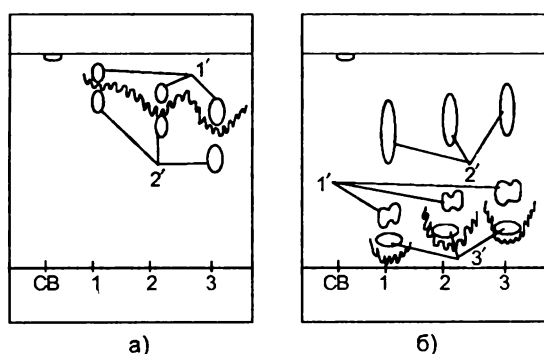


Рис. 1. Хроматограммы раствора сульфата меди (Св) и образцов 1, 2 и 3 пенокерамических материалов после контакта с концентрированным раствором аммиачной воды (а) и концентрированной азотной кислотой (б).

Проявитель – водный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$

Св - свидетель, 1' – медь (II); 2' - железо (II); 3' - железо (III)

Из табл.1 видно, что исследованные выше образцы содержат примерно одинаковое количество ионов меди (II), но различаются между собой содержанием ионов железа (II и III) и фосфат-ионов. Образцы 2 и 3, в отличие от образца 1, содержат в своем составе одинаковое количество сульфат и хлорид-ионов.

Для выяснения причины различий в поведении ионов меди, перешедших в концентрированные растворы аммиачной воды и азотной кислоты из твердых образцов 1 – 3, проведены следующие эксперименты.

В концентрированный раствор аммиачной воды вводили фиксированное количество сульфата меди (II) и катионы, входящие в состав образцов 2 и 3, а также их смесь в виде нитратных, сульфатных и хлоридных солей. Методом тонкослойной хроматографии показано, что введение в аммиачный раствор сульфата меди каждого из этих веществ и их смеси не оказывает

влияние на изменение параметров удерживания R_f ионов меди (II).

Если же к раствору сульфата меди в аммиачной воде добавлять различные количества фосфат-ионов, то характер изменения величины R_f становится схожим с поведением меди (II), перешедшей из образцов 1 – 3 в аммиачную воду (рис. 1, а).

Из этого можно заключить, что сульфат меди (II) в аммиачных растворах образует не только аммиачные комплексы, но в присутствии фосфат-ионов взаимодействуют и с ними.

Для проверки предположения о возможности образования совместных аммиакатно-фосфатных комплексов меди на спектрофотометре СФ-00 жидкостного хроматографа "Цвет 306" сняты спектры поглощения аммиачных комплексов меди и их же с добавлением фосфат-ионов (рис. 2). Видно, что на спектре появляются изменения в виде дополнительных полос поглощения. Это подтверждает вышеописанное предположение. Как видно из рис. 1, в аммиачных растворах фосфат-ионы оказывают влияние и на ионы железа разных степеней окисления.

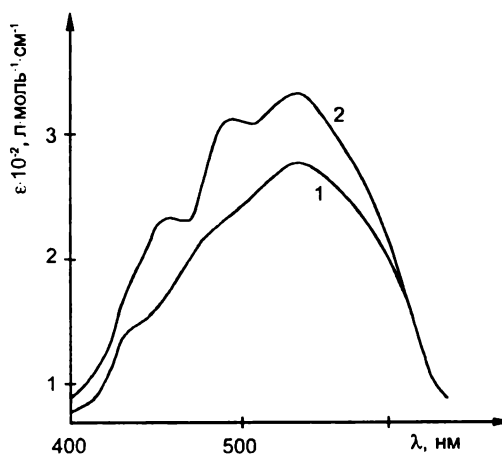


Рис. 2. Спектр поглощения аммиачного комплекса сульфата меди ($C = 10^{-3} M$) (1) и его же с содержанием 0,012 моль/л фосфат-ионов (2)

Если учесть, что фосфат-ионы являются агентом, приводящим к образованию шитой структуры керамических материалов, то из рис. 1 можно было бы сделать вывод, что химическая стойкость исследованных образцов снижается при переходе от образца 1 к образцу 3. Однако следует учесть, что процесс образования совместных аммиакатно-фосфатных комплексов зависит от соотношения количеств ионов меди, железа разных степеней окисления и фосфат-ионов, извлекаемых контактирующими растворами. Поэтому химическую стойкость образцов правильнее оценивать по количеству ионов, перешедших в кон-

тактирующие растворы. Подобная работа нами планируется.

Из данных, представленных в таблице, можно заключить, что фосфат-ионы связывают в шпигу структуру в основном ионы железа разных степеней окисления и в меньшей степени ионы меди (II). Как видно из рис. 1, наряду с ионами меди проявляющимися реагентами фиксируются и разные формы ионов железа.

При контакте исследуемых образцов пенокерамических материалов с 0,1 М водным раствором ЭДТА становится возможным за счет процесса комплексообразования перевести в раствор не только ионы меди, но и обе формы ионов железа. При использовании в качестве подвижной фазы системы метанол : гексан достигнуто хорошее разделение ионов железа и отмечено отсутствие влияния фосфат-ионов, извлекаемых из образцов, на изменение параметра удерживания ионов железа. Если в качестве проявляющего реагента использовать раствор гексацианоферроата (III) калия, то пятно от меди (II) не проявляется на хроматографической пластинке, в то время как железо (II) ($R_f = 0,94$) легко идентифицируется (синяя окраска зоны). Интерес представляет то, что через определенный промежуток времени на обработанной обнаруживающим реагентом пластинке появляется синее пятно с параметром удерживания, соответствующим железу (III) ($R_f = 0,69$).

Железо (III) может образовать синий осадок при взаимодействии лишь с гексацианоферроатом (II) калия. Образоваться же это соединение из гексацианоферроата (III) калия в системе,

состоящей из ионов железа (II) и железа (III) в растворе, может лишь в одном единственном случае, если ионы железа разных степеней окисления находятся в закомплексованном состоянии.

Расчетами показано, что для 0,1 М водного раствора ЭДТА с учетом констант комплексообразования [3] условный редокс-потенциал для пары железо (III)/железо (II) снижается с 0,77 до 0,12 В. Это позволяет гексацианоферроат (III) калия перевести в гексацианоферроат (II) калия. Возникающий при этом реагент взаимодействует на пластинке с железом (III), проявляя его.

Выводы

1. Показано, что при контакте исследованных пенокерамических материалов с концентрированными растворами аммиачной воды и азотной кислоты и с 0,1 М водным раствором ЭДТА из структуры образцов в эти среды переходят как ионы меди (II), так и ионы железа разных степеней окисления. Состояние меди (II), перешедшей из твердых материалов в аммиачную воду, существенно отличается от такового, при контакте с концентрированной азотной кислотой. Спектрофотометрическим методом показано, что медь (II) в аммиачной среде в присутствии фосфат-ионов образует совместные аммиакатно-фосфатные комплексы.

2. Установлено, что в 0,1 М водном растворе ЭДТА ионы железа разных степеней окисления находятся в виде комплексных ионов. Это дает возможность через определенное время обнаружить железо (III) обработкой хроматографической пластинки раствором гексацианоферроата (II) калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю.А. Изучение возможности использования керамических катионообменников в ионной хроматографии / Ю.А.Александров, А.А.Лукутцов, А.Е.Драбовская, И.И.Диденкулова, Е.И.Цыганова // Журн. прикл. хим. 2002. В. 4, Т. 75. С.545-548.
2. Александров Ю.А. Вспененные керамические но-

сители для катализаторов окисления монооксида углерода / Ю.А.Александров, Е.И.Цыганова, В.М.Шекунова, К.М.Ивановская, И.А.Ворожейкин // Журн. общ. хим. 2001. Т. 71. В.1. С.46-50.

3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.

* * * * *

ION-DONOR PROPERTIES OF SYNTHETIC CERAMIC MATERIALS OF "HIPEK" TYPE WHEN THEY CONTACT WITH ACID AND BASIC WATER SOLUTIONS

A.A.Lukutzev, Yu.A.Alexandrov, A.B.Malyshv, O.N.Frolova

Synthetic ceramics material "Hipek" being in contact with concentrated solutions of aqueous ammonia, concentrated nitric acid and with 0,1 M aqueous solutions of EDTA are able to be donors both cations and anions which form structures of the samples under investigation. The ability of the ceramics materials to be the ion donors was measured by means of Cu (II), Fe (II and III) and phosphate anions determinations. It is shown that the ions will be incorporated into complexes when the aqueous ammonia solutions and EDTA are used.