

- chim. Acta. Pt A 57. -2001. -P. 2049—2060.
10. Wirnsberger G., Scott B.J., Stucky G.D. // Chem. Commun. -2001. -13. -P. 119—120.
11. Belhadj Miled O. // J. Physics and Chemistry of Solids. -2004. -65. -P. 1751—1755.
12. Scott B.J., Wirnsberger G., Stucky G. // Chem. Mater. -2001. -13. -P. 3140—3150.
13. Vinu A., Murugesan V., Tangermann O., Hartmann M. // Ibid. -2004. -16. -P. 3056—3065.
14. Kisler J.M., Stevens G.W., Connor A.J. // Mater. Phys. Mech. -2001. -4. -P. 89—83.

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry
of NAS of Ukraine, Kyiv

Received 24.05.2005

УДК 541.183

Т.В. Ковальчук, Л.С. Костенко, В.М. Зайцев

РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНУ З КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ НА ПОВЕРХНІ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Методами спектроскопії дифузійного відбиття досліджено утворення різнолігандних комплексів La (III) із закріпленими на поверхні кремнезему комплексонами $\text{SiO}_2\sim\text{L}$ (L — етилендіамінтетраоцтова, імінодіоцтова, амінодифосфонова та *o*-саліциламінометилфосфонова кислоти) та водним розчином ксиленолового оранжевого (КО). Показано, що зв'язування КО відбувається за рахунок комплексоутворення по механізму приєднання КО до вихідного комплексу $\text{SiO}_2\sim\text{L}_2\cdot\text{La}^{3+}$. При цьому утворюються стійкі при рН 5—8 комплекси, що відповідають складу $(\text{SiO}_2\sim\text{L}_2\cdot\text{La}^{3+})_2\cdot\text{KO}$.

Утворення різнолігандних комплексів (РЛК), до складу яких входять ліганди, закріплені на поверхні неорганічних носіїв, є поширеним явищем і знаходить застосування при створенні чутливих елементів хімічних сенсорів та стаціонарних фаз для лігандно-обмінної хроматографії [1, 2]. На поверхні комплексоутворюючих хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) до одного йону металу може координуватись один-два закріплені ліганди, що обумовлює координаційну ненасиченість поверхневого комплексу [3]. Коли вільні координаційні місця займають молекули розчинника або інших присутніх у системі лігандів, утворюються РЛК. Встановлення будови РЛК в таких системах є складною задачею [3]. При використанні в якості лігандів хромофорних реагентів утворювані комплекси забарвлені, що створює можливість дослідження із застосуванням електронної спектроскопії дифузійного відбиття (СДВ). Хромофорний реагент повинен помітно відрізнятись від його комплексу із досліджуваним катіоном за смугами поглинання в електронних спектрах; а його комплексоутворююча здатність — наблизитись до комплексоутворюючої здатності закріплених лігандів. Такі утворення РЛК можуть бути використані при створенні тест-систем визначення мікрокількостей неорганічних катіонів у воді.

У даній роботі досліджено утворення РЛК на поверхні комплексоутворюючих кремнеземів та встановлено їх склад. В якості центрального йону вибрано La (III), оскільки саме йони рідкоземельних металів, завдяки високому координаційному числу (КЧ), виявляють здатність до утворення РЛК [4]. Відомо, що РЛК рідкоземельних елементів у розчині утворюються із різними типами лігандів, одним з яких виступає комплексонат-йон, а другим аніон органічної кислоти; багатоатомний фенол, β -дікетон; органічна основа [11]. Саме тому для утворення поверхневих РЛК були використані кремнеземи із закріпленими комплексонами [5]. Як хромофорний ліганд досліджували ксиленоловий оранжевий (КО) — трифенілметановий барвник, що містить хелатні групи імінодіацетату [6].

Концентрацію вихідного розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ встановлювали комплексонометрично, робочі розчини готували розведенням вихідного. 0.05 % водні розчини КО, арсеназо III та 0.01 М $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ (1:4) розчин цетилпіридинійброміду (ЦПБ) отримували розчиненням точної наважки реагенту (ч.д.а.). Ацетатний буферний розчин з рН 3.2 та розчин гідрохлориду трисгідроксиметиламінометану (Tris) з рН 7.5 готували згідно з роботами [7, 8]. ХМК були синтезовані раніше [9], концентрацію закріплених груп визна-

© Т.В. Ковальчук, Л.С. Костенко, В.М. Зайцев, 2005

чали за даними елементного аналізу та потенціометричного титрування (табл. 1). Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі Specol 11, Carl Zeiss, Jena. СДВ твердих зразків записували на спектрофотометрі Spscord M-40 відносно MgO. Кислотність водних розчинів та суспензій визначали за допомогою йонометра I-130.

Оптимальні умови вилучення La^{3+} в інтервалі рН 1—9 вивчали за наступною методикою. В конічні колби на 25 мл поміщали розчин, що містив La^{3+} (40—60 мкг), додавали HCl чи NaOH для створення необхідної кислотності і розводили водою до мітки. Розчин переносили в стакан (50 мл) додавали сорбент (0.2 г) і перемішували протягом 1—2 год. Вимірювали рівноважне значення рН розчину. Вміст лантану у водній фазі визначали спектрофотометрично по реакції з арсеназо III [10]. Кількість моль йонів лантану, поглиненого 1.0 г сорбенту, розраховували по різниці між вихідною та рівноважною концентраціями у водній фазі.

Сорбцію йонів La (III) вивчали в статичному режимі. До 0.2 г ХМК додавали 25 мл розчину лантану з концентрацією від 10^{-5} до 10^{-3} М при оптимальному для кожного сорбенту значенні рН. Суспензію витримували добу при постійному перемішуванні. Кількість сорбованого металу визначали за наведеною вище схемою. Аналогічно вивчали сорбцію La^{3+} на SiO_2 . Для визначення систематичних помилок паралельно аналізували контрольний розчин солі лантану без сорбенту.

Оптимальні умови вилучення КО на ХМК досліджували при рН 2—8. У конічні колби до 0.2 г сорбенту добавляли КО в розрахунку 10^{-4} М на 1 г сорбенту, створювали відповідну кислотність розчинів та перемішували протягом 1—2 год. Вміст КО у водній фазі визначали спектрофотометрично. Для цього в мірні колби на

25 мл до певного об'єму розчину КО ($1.0 \cdot 10^{-6}$ — $1.5 \cdot 10^{-4}$ М) додавали 5 мл ацетатного буферу, доводили до мітки та фотометрували при $\lambda = 435$ нм. Кількість поглиненого барвника розраховували по різниці між вихідною та рівноважною концентраціями у водній фазі.

При дослідженні комплексоутворення в системі КО—ХМК— La^{3+} перевіряли вплив кожного із компонентів на визначення іншого. Знайдено, що при рН 3.2 комплекс La^{3+} із КО не утворюється і вплив йонів La (20-кратний надлишок) на визначення КО відсутній. При визначенні La^{3+} за реакцією з арсеназо III калібрувальна залежність в присутності КО (100-кратний надлишок) ідентична попередньо отриманій у відсутності КО.

Комплексоутворення в системі $\text{SiO}_2 \sim \text{L} \sim \text{La}^{3+}$ —КО вивчали двома методами. Метод А — при сталих концентраціях L та La^{3+} та зміні співвідношення $[\text{KO}] : [\text{La}^{3+}]$. До 0.2 г сорбенту або його комплексу з La^{3+} додавали 25 мл $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ М розчину КО при оптимальному для кожного кремнезему рН вилученні La^{3+} (рН 5.8—6). Від експериментальних розчинів відбирали аликвотну частину і встановлювали рівноважну концентрацію КО спектрофотометрично.

Метод Б — при співвідношеннях $[\text{KO}] : [\text{L}] = 4$ та $[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}]$ від 0.25:1 до 4:1. Сорбенти, при постійній кислотності розчину (рН 5.8—6), приводили у контакт із розчином, що містив КО, та розчином йонів La^{3+} , так щоб співвідношення $[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}]$ змінювалось від 0.25:1 до 4:1. Систему витримували одну добу, після чого визначали рівноважні концентрації КО та La^{3+} , розраховували адсорбовані кількості обох компонентів. Для кожної серії зразків записували спектри дифузійного відбиття.

Визначення La^{3+} в присутності КО із ЦПБ. Цей метод базується на утворенні РЛК La^{3+} із КО та ЦПБ. За основу використали методику

Т а б л и ц я 1

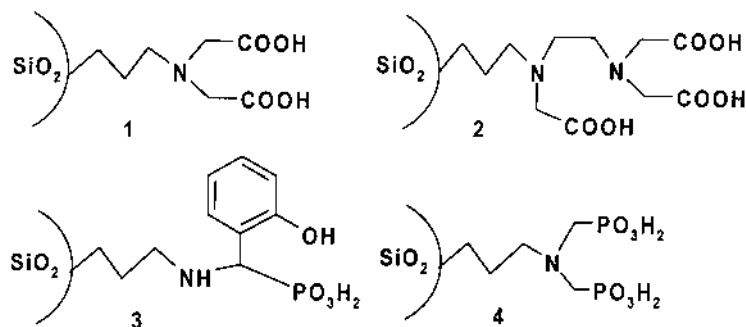
Деякі характеристики ХМК та комплексів йонів La (III) з ХМК (C_L — концентрація ліганду за даними потенціометричного титрування)

ХМК	C_L , ммоль/г	рН сорбції, %		СОЕ La, ммоль/г	C_{La}^a / C_L^a	tgα (рН)
		50	100			
SiO_2 -ЕДТК	210	2.8	3.5	105	1/2	1 (1.2–3.4); 0.5 (3.4–4.2)
SiO_2 -АДФК	170	3.0	3.6	55	1/3	1 (2.8–3.6); 0.5 (3.6–5.0)
SiO_2 -ІДК	70	3.2	5.5	25	1/3	1 (2.8–3.6); 0.5 (3.6–7.0)
SiO_2 -САФК	140	5.0	5.8	70	1/2	1 (4.0–7.0)

[7]. У мірні колби на 25 мл вносили різні об'єми (0.2—3 мл) 10^{-4} М розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, додавали 3 мл буферу Tris, 2 мл 0.01 М розчину ЦПБ, 3 мл 10^{-3} М розчину КО та доводили до мітки. Через 20 хв вимірювали оптичну густину при $\lambda=625$ нм. Надлишок КО у досліджуваних розчинах не впливає на визначення іонів La (III). Рівноважну концентрацію іонів La (III) визначали за калібрувальним графіком.

Розрізняють декілька схем утворення РЛК [11]: а — до більш стійкого комплексу із одним типом лігандів приєднується залишок другого ліганду з меншою комплексоутворюючою здатністю (приєднання відбувається або через нижче число донорних атомів, або з руйнуванням деяких зв'язків вихідного комплексу); б — якщо два ліганди мають приблизно рівні комплексоутворюючі властивості, вихідний комплекс може дисоціювати, а склад утворюваного РЛК визначатиметься співвідношенням їх концентрацій та констант комплексоутворення.

Стосовно лігандів у системі $\text{SiO}_2\text{-L-La}^{3+}$ КО, йони La^{3+} у розчині утворюють стійкі комплекси як з КО (складу 1:1 та 1:2 при рН 5—6 [7], які характеризуються поглинанням при 576 нм), так і з закріпленими комплексонами: етилендіамінтетраоцтова ($\text{SiO}_2\text{-ЕДТК}$) [12], імінодіоцтова ($\text{SiO}_2\text{-ІДК}$), амінодифосфонова ($\text{SiO}_2\text{-АДФК}$) та *o*-саліциламінометилфосфонова ($\text{SiO}_2\text{-САФК}$) кислоти [13], що представлені схемами:



$\text{SiO}_2\text{-ІДК}$ (1); $\text{SiO}_2\text{-ЕДТК}$ (2);
 $\text{SiO}_2\text{-САФК}$ (3); $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$ (4).

Комплекси у системі $\text{SiO}_2\text{-L-La}^{3+}$. На першому етапі досліджували умови утворення та встановлення складу комплексів La^{3+} на поверхні кремнеземів із закріпленими комплексонами у відсутності КО. Було встановлено, що залежності сорбції лантану від рН (рис. 1) мають S-подібний вигляд, що свідчить про вилучення

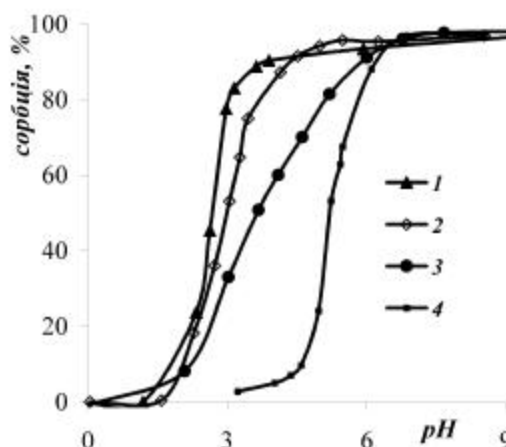


Рис. 1. Залежність сорбції іонів La (III) від рН розчину на різних ХМК: 1 — $\text{SiO}_2\text{-ЕДТК}$; 2 — $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$; 3 — $\text{SiO}_2\text{-ІДК}$; 4 — $\text{SiO}_2\text{-САФК}$.

іонів La^{3+} за рахунок комплексоутворення.

Значення рН, при якому 50 % введеного металу зв'язується у комплекс, наведені у табл. 1. Ці величини є характеристиками спорідненості сорбентів до іонів La (III). Відповідно до даних табл. 1 найвищу спорідненість мають $\text{SiO}_2\text{-ЕДТК}$ та $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$. Оскільки неспецифічне поглинання лантану немодифікованим SiO_2 при $\text{pH} \leq 6$ становить лише 3 ммоль/г (менше 2—10 % від сорбції лантану на ХМК), можна вважати, що сорбція іонів в діапазоні рН 2—6 відбувається за рахунок комплексоутворення металу із закріпленим лігандом. Криві залежності десорбції La^{3+} від кислотності розчину практично співпадають з кривими сорбції, що свідчить про зворотність процесів комплексоутворення.

Для встановлення складу комплексів на поверхні може бути використаний тангенс кута нахилу ($\text{tg}\alpha$) залежності логарифму коефіцієнту розподілу металу між фазою сорбенту та розчином (D_g) від рН розчину. В області малих заповнень величина $\text{tg}\alpha$ відображає кількість іонів H^+ , що заміщує один йон металу у донорній групі ліганду. Так, згідно із величинами $\text{tg}\alpha$ (табл. 2), відбувається заміщення одного протону йоном лантану в усьому діапазоні рН при зв'язуванні із $\text{SiO}_2\text{-САФК}$, а також при рН 1.2—3.4 ($\text{SiO}_2\text{-ЕДТК}$), рН 2.8—3.6 ($\text{SiO}_2\text{-АДФК}$ та $\text{SiO}_2\text{-ІДК}$). При зростанні кислотності розчинів для останніх трьох сорбентів зв'язування іонів лантану у комплекс відбувається із депро-

Т а б л и ц я 2

Характеристики РЛК, утворених в системі КО—La (III)—ХМК

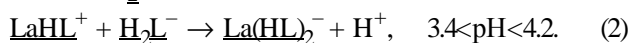
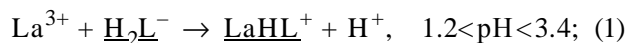
Параметри *	Розчин	SiO ₂ -La	Комплекси La (III)—ХМК			
			САФК	ІДК	АДФК	ЕДТК
pH	5	6	6	4	6	5
COE _{КО} , ммоль/г	—	9	20	25	20	25
C ^a _{La} /C ^a _{КО}	—	1:1	3:1	1:1	3:1	4:1
λ, нм	576	560	550	585	525	525
Δλ, нм	0	16	26	9	51	51

* pH — початку комплексоутворення; λ — максимум поглинання РЛК у СДВ; Δλ — зсув максимуму поглинання РЛК у СДВ відносно комплексу у розчині.

тонізацією двох йонів H⁺ комплексу і після pH 6—7 не пов'язано із депротонуванням.

Для всіх досліджуваних ХМК величини COE (табл. 1) пропорційні концентрації закріплених лігандів. Сорбційна ємність найбільша для SiO₂-ЕДТК і становить 105 ммоль/г. Приблизно однаково поглинають SiO₂-АДФК та SiO₂-САФК (55 та 70 ммоль/г відповідно). Найменшу COE має SiO₂-ІДК (25 ммоль/г, табл. 1). Відношення COE до концентрації закріплених груп C_L може вказувати на співвідношення металу до ліганду у закріпленому комплексі, тобто його склад, що також представлено в табл. 1. Точне встановлення складу комплексу вимагає більш детальний аналіз результатів.

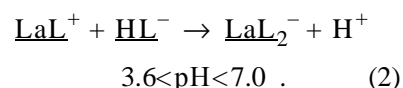
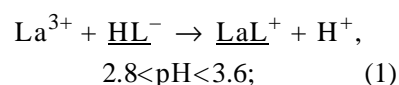
Взаємодія лантаноїдів із ЕДТК-йоном у розчині (pK_α 2, 2.67, 6.16 та 10.26) відбувається за схемою: Ln³⁺ + H₂L²⁻ → LnHL⁰ + H⁺ [5]. Утворений комплекс LnHL⁰ може переходити в комплекси іншого складу, наприклад, LnL⁻ при зростанні pH та LnHL₂⁴⁻ при зростанні концентрації ліганду. ЕДТК закріплено на кремнеземі через ацетатну групу, що відповідає складу H₃L та H₂L⁻ при контакті з розчином. Виходячи з аналізу величин tgα, комплексоутворення можна описати схемою, подібною до розчину:



Висока щільність закріплених груп на поверхні SiO₂-ЕДТК обумовлює можливість утворення комплексу La(HL)₂⁻, що також узгоджується з співвідношенням C_M/C_L, визначеним за ізотермою сорбції. Така схема не суперечить пра-

вилу, за яким монопротоновані комплекси характерні для комплексонів з дентатністю менше 6, а загальна кількість протонів, що входять до комплексу, не повинна перевищувати кількість залишків лігандів [12].

Закріплена імінодіоцтова кислота (pK_a розчину 4, 9.77) відповідає складу H₂L та HL⁻ і при контакті з розчином. Згідно із величинами tgα, утворення поверхневого комплексу може бути описано схемою:



Співвідношення C^aMe/C^aL=1:3, але ймовірним можна вважати утворення поверхневого комплексу, в якому один атом La координує два закріплені ліганди.

Аналогічно, для закріплених груп SiO₂-АДФК та SiO₂-САФК, що у кислому середовищі мають, відповідно, склад H₂L²⁻ та HL⁻, згідно із величинами tgα (табл. 2), комплексоутворення починається з формування комплексів складу LaHL (SiO₂-АДФК) та LaL⁺ (SiO₂-САФК). При зростанні pH утворюються комплекси La(HL)₂³⁻ (SiO₂-АДФК) та LaL₂⁻ (SiO₂-САФК), що для SiO₂-САФК узгоджується із COE та C_L/C_{La}.

Закріплені комплекси лантану з органічними барвниками. Для знаходження оптимальних умов утворення різнолігандних комплексів вивчали залежність сорбції барвника від pH для немодифікованого кремнезему, КХМК у відсутності металу та у потрійній системі КХМК—La (III)—КО в межах pH 3—8. Паралельно із кількісним дослідженням адсорбції КО із розчинів проводили вивчення СДВ кремнеземів, для яких досліджували утворення різнолігандних комплексів.

Взаємодія КО із кремнеземом. Незначна сорбція барвника на немодифікованому кремнеземі (9 ммоль/г) в усій вивченій області pH (4—8) обумовлена неспецифічною адсорбцією на силанольних групах поверхні. СДВ адсорбованого КО співпадає із спектром поглинання у розчині.

Взаємодія комплексу КО з La (III) із кремне-

земом. На поверхні немодифікованого кремнезему при $\text{pH} < 6$ комплекс не адсорбується. У СДВ відповідного зразку спостерігають дві смуги поглинання в області 460 та 615 нм, що вказують на адсорбцію самого барвника. Із зростанням pH (6—8) в спектрах з'являється плече в області 560 нм (рис. 2), що відповідає утворенню та адсорбції на поверхні комплексу La (III) з КО (9 ммоль/г). Зсув смуги поглинання відносно відповідного одноріднолігандного комплексу у розчині становить 16 нм. При обробці кремнезему водою комплекс та КО повністю десорбуються.

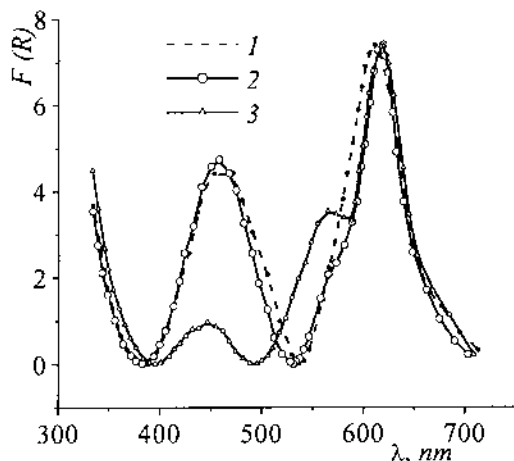


Рис. 2. СДВ КО, сорбованого на SiO_2 , в присутності іонів La (III): 1 — pH 5; 2 — pH 6; 3 — pH 7.

Взаємодія КО із ХМК. На поверхні досліджуваних ХМК відбувається поглинання молекулярної форми КО в кислому середовищі ($\text{pH} < 4$), за рахунок фізичної сорбції. При цьому у відповідних СДВ присутня смуга поглинання нейонізованої форми КО (460 нм). Адсорбція барвника на поверхні ХМК (SiO_2 -ЕДТК та SiO_2 -ІДК) при pH 4—8 незначна (3—5 ммоль/г, табл. 2) завдяки електростатичному відштовхуванню аніонних форм поверхневих груп та КО. Після обробки зразків водою спостерігається повна десорбція КО. Однак при сорбції КО на SiO_2 -АДФК та SiO_2 -САФК спостерігали високу міцність утримання адсорбованого барвника при pH 4—6, що пояснюється кислотно-основною взаємодією із залишковими аміногрупами на поверхні. При $\text{pH} > 6$ зменшується кількість йонно-зв'язаної форми барвника, але повної десорбції не відбувається.

Адсорбований на поверхні ХМК барвник характеризується двома смугами поглинання, ана-

логічними поглинанням у розчині: широка інтенсивна смуга при 410—445 нм і мало інтенсивна при 580—600 нм, при чому інтенсивність останньої смуги зростає із збільшенням pH сорбції. Спостерігається деякий зсув максимумів поглинання відносно розчину (460 нм) за рахунок взаємодії КО із поверхневими групами кислотно-основної природи: SiO_2 -ІДК (445, 600 нм), SiO_2 -ЕДТК (435, 580 нм), SiO_2 -САФК (425, 580 нм), SiO_2 -АДФК (410, 590 нм). Для вивчення ролі кислотно-основної взаємодії у адсорбції барвника дослідили взаємодію КО та амінопропілсилікагеля. Було доведено, що кислотно-основна взаємодія приводить до поглинання барвника з кислих розчинів і появи інтенсивних смуг поглинання при 435 та 590 нм, а збільшення pH розчину супроводжується десорбцією КО. Враховуючи отримані результати, сорбцію барвника в потрійній системі ХМК—La (III)—КО вивчали в межах pH 4—8.

Взаємодія КО з комплексами La (III)—ХМК. В потрійній системі КО—La (III)—ХМК спостерігається кількісне зв'язування КО, причому СОС від кислотності розчину (в межах pH 4—8) не залежить. Зразки КО—La (III)—ХМК характеризуються інтенсивним поглинанням у СДВ в області 610—620 нм та менш інтенсивним поглинанням в області 520—560 нм. Поява останньої смуги поглинання може свідчити про утворення поверхневого РЛК. Ця смуга з'являється із початком комплексоутворення, а саме при pH 4 (SiO_2 -ІДК), pH 5 (SiO_2 -ЕДТК) та pH 6 (SiO_2 -САФК, SiO_2 -АДФК), а інтенсивність її поглинання зростає із ростом pH сорбції до 8 (рис. 3, 4). Положення максимуму поглинання визначається типом ХМК і знаходиться біля 585 нм (SiO_2 -ІДК), 550 нм (SiO_2 -АДФК) та 525 нм (SiO_2 -ЕДТК та SiO_2 -САФК). Значний зсув (крім SiO_2 -ІДК) щодо відповідного монолігандного комплексу (576 нм) свідчить про утворення РЛК на поверхні ХМК. Той факт, що кількість адсорбованого КО не залежить від кислотності розчину (pH 4—8), означає, що утворення поверхневих комплексів ХМК—La—КО не залежить від ступеня йонізації молекули КО. Поверхневі комплекси характеризуються високою стійкістю, оскільки десорбція КО та іонів La (III) при pH 5—9 відсутня.

Вивчення складу різнолігандних комплексів за методом зсуву рівноваги. Для встановлення складу комплексів КО—La (III)—ХМК потрійні системи вивчали при сталій концентрації лантану і ковалентно закріплених лігандів. Створюючи

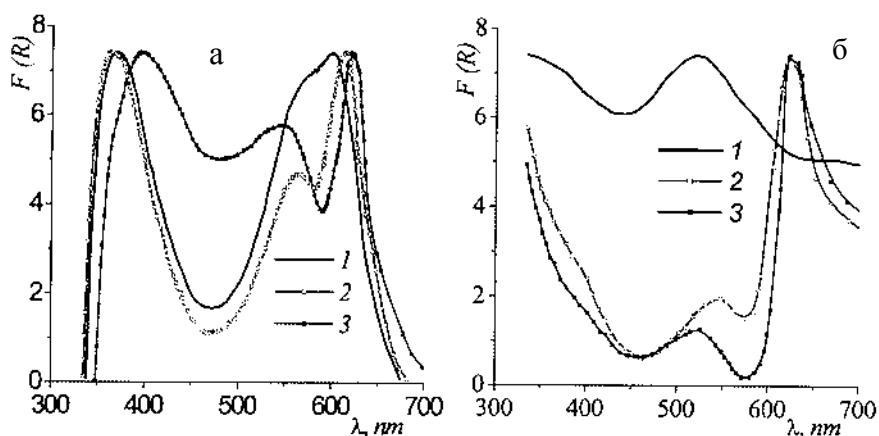


Рис. 3. СДВ КО, адсорбованого на SiO_2 —ІДК—La (III) (а) та SiO_2 —ЕДТК—La (III) (б) при рН 4 (1); 5 (2); 7 (3).

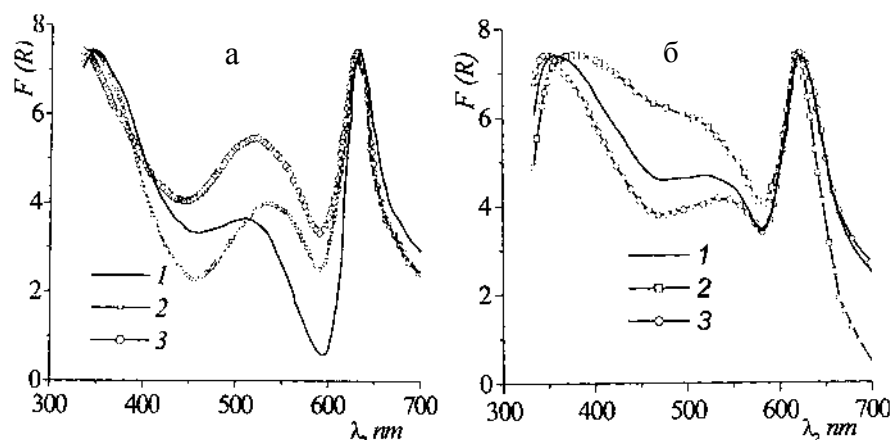


Рис. 4. СДВ комплексу КО, адсорбованого на SiO_2 —САФК La (III) (а) та на SiO_2 —АДФК La (III) (б) при рН 5 (1); 6 (2); 7 (3).

змінну концентрацію барвника, вивчали ізотеру його сорбції на поверхні La (III)—ХМК при рН 6 (в оптимальних умовах утворення РЛК). Кількісне поглинання КО відбувається лише у потрійній системі КО—La (III)—ХМК. Величини СОЕ більші за адсорбцію у системі КО—La (III)— SiO_2 , а також у системі КО—ХМК, що свідчить про поглинання КО саме за рахунок зв'язування у різнолігандний комплекс. У процесі адсорбції КО десорбції лантану з поверхні ХМК не відбувається, тобто РЛК утворюється без деградації закріплених комплексів.

Співвідношення L : La (III) : КО для кремнезему з закріпленими групами імінодіоцтової кислоти дозволяє запропонувати формулу $(\text{SiO}_2 \sim \text{IDK})_2 \cdot \text{La}^{3+} \cdot \text{KO}_1$. Для інших вивчених кремнеземів ємності сорбентів за КО значно нижчі за концентрацію зв'язаних йонів La та концентрацію

закріплених лігандів (табл. 1, 2). Можливим поясненням низької адсорбційної ємності за КО є стеричні ускладнення при координації КО. Значні розміри молекули КО (15 Å) та наявність двох віддалених рівноцінних хелатуючих центрів дозволяють молекулу барвника виступати містковим лігандом, одночасно координуючись до двох йонів лантану, із зв'язуванням двох одноріднолігандних комплексів на поверхні. РЛК утворюється за механізмом приєднання КО до вихідного комплексу без його руйнування. В цьому випадку склад комплексів відповідатиме формулі $(\text{SiO}_2 \sim \text{L}_2 \cdot \text{La}^{3+})_2 \cdot \text{KO}_1$. На користь такого припущення свідчать ємності сорбентів за КО та відсутність рН-залежності адсорбції КО на кремнеземах.

Вивчення складу різнолігандних комплексів за методом ізомольярних серій. Для підтвердження механізму утворення РЛК було апробовано наступний підхід. Комплекс лантану з КО складу 1:1, попередньо отриманий у розчині, було адсорбовано на ХМК, що привело до утворення РЛК, ідентичних попередньо отриманим. Крім того, утворення РЛК для SiO_2 —ЕДТК та SiO_2 —АДФК додатково вивчили із використанням модифікованого методу ізомольярних серій: при сталому співвідношенні $[\text{KO}] : [\text{L}] = 4$ змінювали мольне співвідношення йонів La до КО ($[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}]$) від 1:4 до 4:1 і вивчали розподіл йонів La (III) та КО між розчином та твердою фазою.

SiO₂-ЕДТК. Встановлено, що поглинання КО збільшується пропорційно зростанню концентрації йонів La (III) від 1:4 до 1:1, досягає максимального значення (30 моль/г) при співвідношенні $[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}] = 1:1$ і не змінюється навіть при 4-кратному надлишку йонів лантану. При цьому співвідношення $C_{\text{La}^{3+}}^a / C_{\text{KO}}^a = 3:1$. При збільшенні $[\text{La}^{3+}] : [\text{KO}]$ інтенсивність смуги поглинання при 525 нм, що відповідає за

утворення РЛК, поступово зростає і досягає максимальної інтенсивності при $[La^{3+}]:[KO] = 1:1$ (рис. 5). При співвідношеннях $[La^{3+}]:[KO]$ 2:1, 3:1 та 4:1 спектр не змінюється.

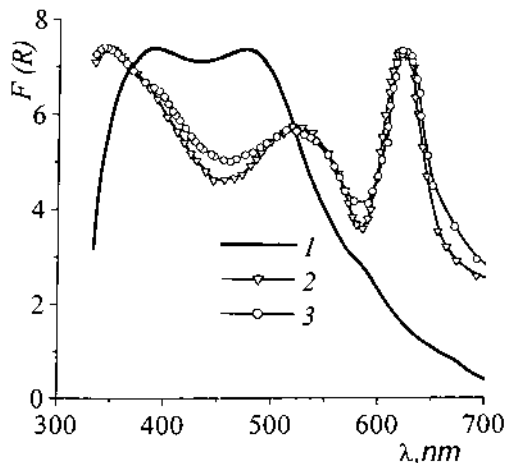


Рис. 5. СДВ КО, адсорбованого на SiO_2 -ЕДТК (1) і SiO_2 -ЕДТК La (III): $[La^{3+}]:[KO] = 1:1$ (2) та $[La^{3+}]:[KO] = 4:1$ (3).

Визначена СОЕ за КО (30 ммоль/г) трохи перевищує отриману з ізотерми сорбції (25 ммоль/г), а вилучення лантану не досягає максимального значення (75 проти 105 ммоль/г). У порівнянні з попередніми дослідями не спостерігається збільшення ємності SiO_2 -ЕДТК сорбенту за лантаном та КО і утворення комплексів еквімолярного складу. Це означає, що і в даному випадку утворення РЛК відбувається за схемою приєднання КО до комплексу SiO_2 -ЕДТК $_2$ - La^{3+} . Таким чином, склад утвореного РЛК відповідає формулі $(SiO_2$ -ЕДТК $_2$ - La^{3+}) $_2$ - KO_1 .

SiO_2 -АДФК. Із зростанням $[La^{3+}]:[KO] = 1:4$ — $4:1$ зростають адсорбовані кількості як йонів La (III), так і КО, але співвідношення $C_{La}^a/C_{KO}^a = 5:1$ постійне. В даних умовах СОЕ сорбента за КО не змінюється, а СОЕ за лантаном зростає (110 ммоль/г) і вдвічі перевищує розраховану за ізотермою сорбції. Це відрізняє SiO_2 -АДФК від SiO_2 -ЕДТК, оскільки із збільшенням рівноважної концентрації йонів La (III) та КО змінюється склад комплексу. Імовірно, що на поверхні SiO_2 -АДФК утворення РЛК відбувається із заміщенням частини АДФК-лігандів в одноріднолігандному комплексі на КО. В даних умовах можна припустити утворення суміші одноріднолігандних комплексів складу $(SiO_2$ -АДФК) $_2$ - La^{3+} та різнолігандних поверхне-

вих комплексів складу $(SiO_2$ -АДФК- La^{3+}) $_2$ - KO .

Для з'ясування ролі йонообмінних взаємодій у поглинанні комплексу La—КО за аналогічною методикою досліджували сульфомодифікований сорбент силохром (СХ—СУ), функціональні групи якого не утворюють комплексів із йонів La (III). На SiO_2 -СУ не відбувається сорбції КО у відсутності La, але спостерігається поглинання La та КО у співвідношенні $C_{La}^a/C_{KO}^a = 1:1$ та кількості 8 ммоль/г (при співвідношенні $[La^{3+}]:[KO] = 2:1$), що вказує на адсорбцію комплексу La—КО. СДВ підтверджують саме адсорбцію комплексу La—КО. Тобто було виключено вклад йонообмінного механізму адсорбції КО у відсутності комплексоутворюючих груп на поверхні.

Таким чином, було встановлено, що кремнеземи з ковалентно закріпленими групами комплексонів утворюють стійкі комплекси з йонами La (III), причому в області рН 6—8 досягається кількісне зв'язування. Процес зв'язування проходить зворотно. За допомогою спектроскопії дифузійного відбиття було встановлено, що поверхневі комплекси La (III) при рН 4—8 здатні приєднувати КО із розчинів з утворенням забарвлених різнолігандних комплексів складу $(SiO_2$ - L_2 - La^{3+}) $_2$ - KO . Приєднання КО до поверхневого комплексу відбувається без депротонування його молекули.

РЕЗЮМЕ. Методами потенциометрії и спектроскопии диффузного отражения исследовано образование разнолигандных комплексов La (III) с закрепленными на поверхности силикагеля комплексонами SiO_2 -L (этилендиаминтетрауксусной, иминодиуксусной, салициламинометилфосфоновой и аминоксислот) и водным раствором ксиленолового оранжевого (КО). Показано, что связывание КО не сопровождается депротонированием и происходит за счет комплексообразования по механизму присоединения КО к исходному комплексу SiO_2 - L_2 - La^{3+} . При этом образуются устойчивые при рН 6—8 комплексы состава $(SiO_2$ - L_2 - La^{3+}) $_2$ - KO .

SUMMARY. Formation of mixed-ligand complexes of La (III) with aqueous solution of xylenole orange (XO) from one part and silica-grafted complexones (SiO_2 -L, where L — ethylenediaminetetraacetic, iminodiacetic, salicylaminoethylphosphonic and aminodiphosphonic acid) from the other part was studied with the use of potentiometry and UV-Vis spectroscopy. Adsorption of XO is pH-independent and proceeds via its coordination to preformed grafted complexes SiO_2 - L_2 - La^{3+} . It results in formation of stable (pH 6—8) mixed-ligand complexes with structure $(SiO_2$ - L_2 - La^{3+}) $_2$ -XO.

1. Davankov V.A., Bochkov A.S., Kurganov A.A. et al. // *Chromatographia*. -1980. -**13**. -P. 677.
2. Davankov V.A., Kurganov A.A. // *Ibid.* -1983. -**17**. -P. 686.
3. Холін Ю.В., Зайцев В.Н. Комплекси на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів. -Харьков: Фолио, 1997.
4. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в органической химии. -М.: Химия, 1983.
5. Костроміна Н.А. Комплексонаты редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
6. Пилипенко Ф.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. -Київ: Вищ. шк., 1972.
7. Svoboda V., Chromy V. // *Talanta*. -1986. -**13**. -P. 237—244.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: 5-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1979.
9. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
10. Горюшина В.Г., Савин С.Б. // *Журн. аналит. химии*. -1963. -**18**. -С. 1340.
11. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. - Киев: Наук. думка, 1988.
12. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники / Пер. с нем. В.А. Барабанова. -М: Мир, 1971.
13. Marthol M., Chmelicek J., Alovitdinov A. V. et al. // *J. Chromatogr.* -1974. -**102**. -P. 89—94.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 08.06.2005