

УДК 541.183.2

**Майрамбек кызы Кымбат, Насирдинова Гулзада Калиевна**

И. Арабаев атындагы КМУ, биология жана химия факультети, химия жана аны окутуунун технологиясы кафедрасынын магистранты,

И. Арабаев атындагы КМУ, биология жана химия факультети, химия жана аны окутуунун технологиясы кафедрасынын доценти, х.и.к.

**Майрамбек кызы Кымбат, Насирдинова Гулзада Калиевна**

магистрант кафедры химии и технологии ее обучение, Факультет биологии и химии, КГУ им. И. Арабаева,

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии ее обучение, Факультет Биологии и химии, КГУ им. И. Арабаева

**Mairambek kyzy Kymbat, Nasirdinova Gulzada**

Master of the Department of Chemistry and Technology of its Training, Faculty of Biology and Chemistry, KSU named after I. Arabaev,

Candidate of Chemical Sciences,

Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of its Training, Faculty of

Biology and Chemistry, KSU named after I. Arabaev

## **СИЛИКАГЕЛДЕ МЕТАЛЛДАРДЫН ИОНДОРУНУН АДСОРБЦИЯСЫНЫН ЗАКОН ЧЕНЕМДҮҮЛҮГҮН ИЗИЛДӨӨ**

### **ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ**

#### **STUDY OF THE REGULARITIES OF THE ADSORPTION OF METAL IONS ON SILICA GEL**

**Аннотация:** Химиялык калыбына келтирүү методу менен алып жүрүүчүдөгү наноөлчөмдөгү металлдык катализаторлорду алуунун негизги стадиясы силикагелге металлдын иондорун отургузуу болот. Ошондуктан спектрофотометрия методу менен силикагелге жездин, кобальттын жана никелдин аминокомплекстик иондорунун адсорбциясынын законченемдүүлүгү изилденди. Катиондун жаратылышына карабастан, жездин, кобальттын жана никелдин комплекстик иондорунун адсорбциясы максималдуу мааниге 20 минутадан кийин жетери аныкталды. Жездин катионунун адсорбциясы кобальттын жана никелдин иондорунун адсорбциясынан жогору.

**Аннотация:** Основной стадией получения наноразмерных металлических катализаторов на носителе методом химического восстановления является осаждения ионов металлов на силикагеле. Поэтому методом спектрофотометрии изучены закономерности адсорбции аминокомплексных ионов меди, кобальта и никеля на силикагеле. Установлено, что адсорбция комплексных ионов меди, кобальта и никеля на силикагеле достигает предельного значения, независимо от природы катиона, через 20 мин. Адсорбция катионов меди значительно выше, чем адсорбция ионов кобальта и никеля.

**Annotation:** The main stage in the preparation of nanosized metal catalysts on a support by the chemical reduction method is the deposition of metal ions on silica gel. Therefore, by

spectrophotometry, the regularities of the adsorption of amino-complex ions of copper, cobalt, and nickel on silica gel have been studied. It was found that the adsorption of complex ions of copper, cobalt, and nickel on silica gel reaches a limiting value, regardless of the nature of the cation, after 20 min. The adsorption of copper cations is significantly higher than the adsorption of cobalt and nickel ions.

**Негизги сөздөр:** катализатор, алып жүрүүчү, жез, никель, кобальт, силикагель, адсорбция, комплекстик иондор, химиялык калыбына келтирүү.

**Ключевые слова:** катализатор, носитель, медь, никель, кобальт, силикагель, адсорбция, комплексные ионы, химическое восстановление.

**Key words:** catalyst, support, copper, nickel, cobalt, silica gel, adsorption, complex ions, chemical reduction.

Современное развитие различных отраслей химической промышленности связано с применением катализаторов на носителях. В качестве носителя каталитически активных веществ широко используется силикагель, который отличается достаточно высокой механической прочностью, термической устойчивостью, химической инертностью [1].

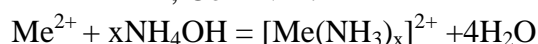
Основным методом получения металлических катализаторов на носителях является метод восстановления соединений металлов, предварительно нанесенных на носитель, газообразным водородом до металла при высокой температуре и этот метод требует достаточно сложного оборудования [2].

Поэтому актуальным является разработка достаточно простого и эффективного метода получения наноразмерных металлических катализаторов на носителе. В этом плане перспективным является метод химического восстановления ионов металлов, осажденных на носителе, в растворе.

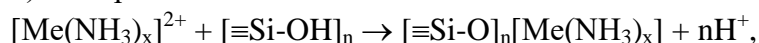
В качестве носителя использован промышленный силикагель в виде гранула со следующими параметрами:  $\rho=0,812 \text{ г/см}^3$ ,  $S_{уд}= 300 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $d=3-4 \text{ мм}$ .

Процесс осаждение наноразмерных металлов на силикагеле из раствора состоит из следующих стадий [3]:

1) Получение аммиакатных комплексных ионов металлов из растворов, содержащих простые ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$ :

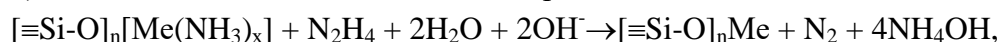


2) Адсорбция комплексных ионов металлов на силикагеле:



где  $[\equiv\text{Si}-\text{OH}]_n$  - силикагель

3) Восстановление ионов металлов гидразином:



где  $[\equiv\text{Si}-\text{O}]_n\text{Me}$  – силикагель с нуль валентным металлом.

Исходя из этой схемы основной стадией получения наноразмерных металлических катализаторов на носителе методом химического восстановления является осаждения ионов металлов на силикагеле. Поэтому целью данной работы является изучения закономерности адсорбции ионов металлов на силикагеле.

Изучение адсорбции ионов металлов на силикагеле проводился спектрофотометрическим методом. Адсорбция ионов металлов на силикагеле устанавливался по изменению концентрации соответствующих ионов в растворе до и после адсорбции. Концентрация ионов в растворе определялся на основе калибровочного графика

соответствующего иона. Для построения калибровочного графика предварительно были сняты электронные спектры соответствующих ионов металлов на спектрофотометре СФ-46 в видимой области электромагнитного излучения при длине волны от 350 нм до 650 нм для установления полосы поглощения соответствующего иона.

Спектры растворов соответствующих ионов снимались в стеклянных кюветах толщиной 1 см относительно дистиллированной воды. Электронные спектры 0,1 Н растворов аммиакатных комплексных ионов меди, никеля и кобальта приведены на рис.1, калибровочные графики для этих ионов - на рис.2.

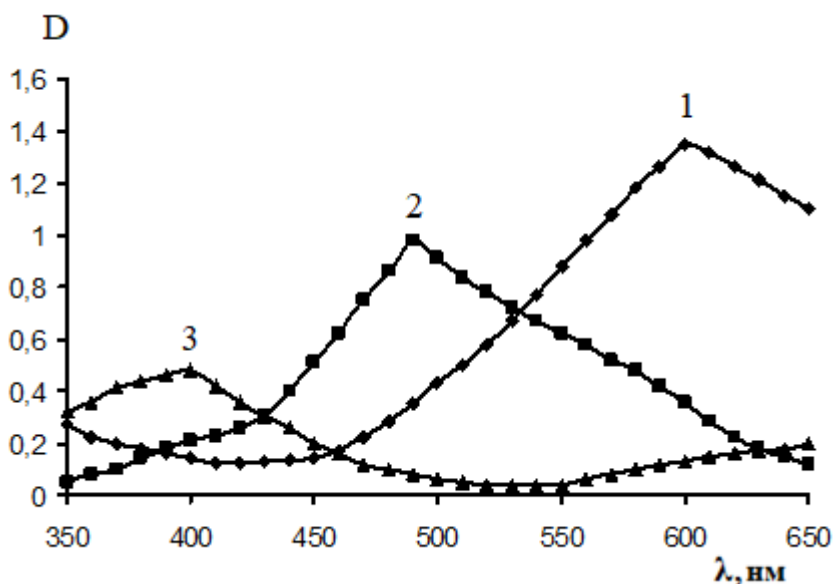


Рис.1. Электронные спектры ионов  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (1),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  (2) и  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  (3)

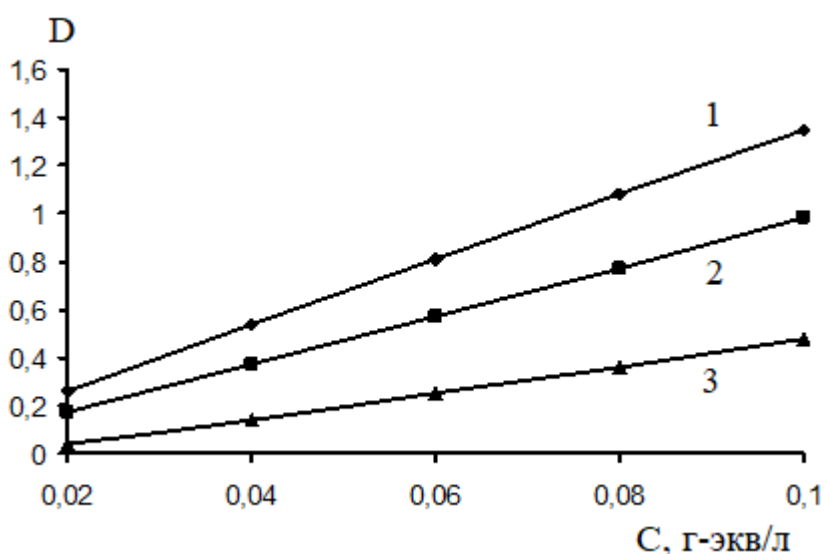


Рис.2. Калибровочные графики для ионов  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (1),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  (2) и  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  (3)

Из электронных спектров видно, что растворы ионов меди имеют максимумы поглощения при длине волны 600 нм, а растворы ионов кобальта и никеля - при длине волны 490 и 400 нм соответственно. Поэтому для построения калибровочного графика и для определения количества адсорбционных ионов оптические плотности растворов снимались при соответствующих длинах волн электромагнитного излучения.

Для этих целей нами проведено изучение адсорбции ионов металлов на силикагеле. Модельные растворы, содержащие ионы меди, кобальта и никеля были приготовлены из соответствующих солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  марки «х.ч».

Химическая реакционная способность силикагеля обуславливается поверхностными ОН – группам. Поверхностные гидроксильные группы ионизированы очень слабо и слабокислотный характер функциональных групп силикагеля определяет его сорбционные свойства в водных растворах. Замещение водорода в поверхностных ОН группах ионами металлов наблюдается только в щелочных растворах [4].

Поэтому изучение сорбции двухвалентных ионов меди, никеля, кобальта из аммиачных растворов проведено при  $\text{pH} \approx 10$ . В аммиачных растворах медь, никель и кобальт находятся в виде следующих комплексных ионов:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

Из зависимости адсорбции комплексных ионов меди, кобальта и никеля из аммиачных растворов на силикагеле от продолжительности процесса адсорбции установлено, что адсорбция достигает предельного значения, независимо от природы катиона, через 20 мин (табл.1). Адсорбция комплексных катионов меди на силикагеле значительно выше, чем адсорбция ионов кобальта и никеля. Максимальная адсорбция изученных ионов составляет соответственно  $\Gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 5,2$  мг-экв/г,  $\Gamma_{\text{Ni}^{2+}} = 2,4$  мг-экв/г и  $\Gamma_{\text{Co}^{2+}} = 2,0$  мг-экв/г.

**Таблица 1. Зависимость адсорбции (Г) аммиакатных комплексных ионов меди, никеля и кобальта на силикагеле от продолжительности процесса (τ)**

№	τ, мин	Адсорбция ионов, мг-экв/г		
		$\Gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	$\Gamma_{\text{Ni}^{2+}}$	$\Gamma_{\text{Co}^{2+}}$
1	5	3,6	1,6	1,1
2	10	4,8	2,1	1,7
3	20	5,2	2,4	2,0
4	40	5,2	2,4	2,0
5	60	5,2	2,4	2,0

Учитывая, что адсорбционное равновесие в изученных системах достигается через 20 мин после начало этого процесса, изотермы адсорбции вышеуказанных ионов построены за такой промежуток времени при температуре 22°C (табл.2). Изотермы адсорбции комплексных катионов меди, кобальта и никеля показывают, что независимо от природы ионов, адсорбция достигает предельного значения при концентрации ионов металлов в растворе 0,1Н.

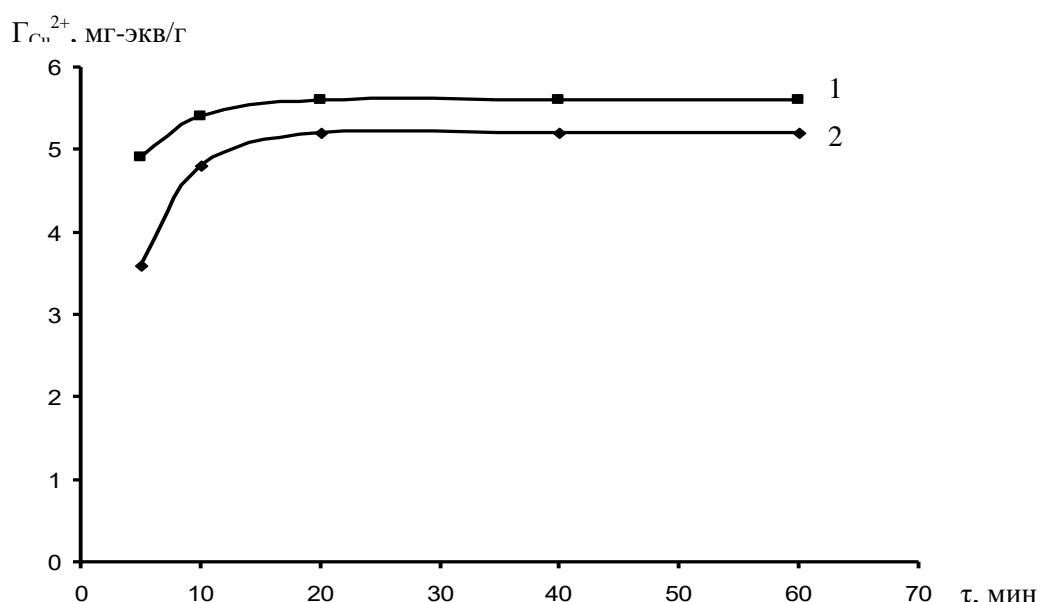
**Таблица 2. Изотермы адсорбции аммиакатных ионов меди, никеля и кобальта на силикагеле при  $t=22^{\circ}\text{C}$  и  $\tau=20$  мин.**

№	$C_{\text{Me}^{2+}}$ , г-экв/л	Адсорбция ионов, мг-экв/г		
		$\Gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	$\Gamma_{\text{Ni}^{2+}}$	$\Gamma_{\text{Co}^{2+}}$
1	0,01	2,4	1,3	1,1
2	0,05	4,7	2,0	1,8
3	0,10	5,2	2,4	2,0
4	0,15	5,2	2,4	2,0

Зависимость адсорбции ионов металлов на силикагеле от природы металла можно объяснить различным строением аминокислотных ионов металлов. Комплексный катион меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  имеет плоское строение (квадрат), а комплексные катионы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  имеют октаэдрическое строение, поэтому при сорбции этих ионов, возможно, определенную роль играет стерический фактор, в результате величины адсорбции этих ионов значительно различаются.

Из литературы [5] известно, что для повышения адсорбционной активности проводятся химическое модифицирование силикагеля. Поэтому для выяснения влияния состояния поверхности силикагеля на его адсорбционные свойства нами изучена адсорбция ионов меди на силикагеле, предварительно обработанного в 10% растворе аммиака.

На рисунках 3, 4 представлены зависимости адсорбции от времени и изотермы адсорбции ионов меди силикагеле, обработанного раствором аммиака.

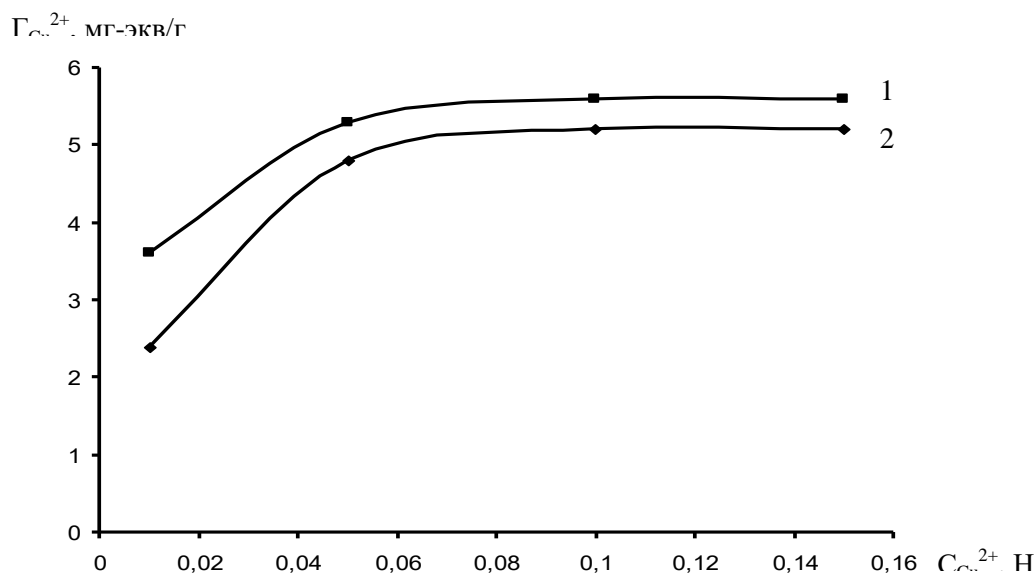


**Рис.3. Зависимость адсорбции ионов меди на исходном силикагеле (2) и на силикагеле (1), обработанного раствором аммиака.**

Из рис.3 видно, что, независимо от состояния поверхности силикагеля, адсорбционное равновесие достигается за одинаковый промежуток времени, т.е. за 20 мин, но на силикагеле,

отработанного раствором аммиака, ионы меди адсорбируются лучше по сравнению с исходным силикагелем. В силикагеле обработанного раствором аммиака адсорбция протекает более высокой скоростью. На это указывает величина адсорбции, определенная через 5 мин от начала процесса. Данная величина для исходного силикагеля составляет 3,6 мг-экв/г, а для обработанного силикагеля - 4,9 мг-экв/г.

Координаты изотермы адсорбции для силикагеля, обработанного в растворе аммиака выше, чем для исходного силикагеля (рис.4).



**Рис.4. Изотермы адсорбции ионов меди на исходном силикагеле (2) и на силикагеле (1), обработанного раствором аммиака.**

Таким образом, полученные данные показывают, что обработка силикагеля раствором аммиака оказывает определенное влияние на адсорбционные свойства силикагеля.

#### Список использованной литературы:

1. Дунина А.П. Силикагель - неорганический катионит. - Л.: Госхимиздат, 1963. - 91 с.
2. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов.- Новосибирск: Наука, 1983. - 376 с.
3. Барпыбаев Т.Р., Балыбина И.Л., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н. Осаждение наноразмерного серебра на силикагеле // Наука и новые технологии, 2014, №5. – С.69-71.
4. Власова Н.Н., Головова Л. П. Адсорбция аминокислот на поверхности высокодисперсного кремнезема // Коллоид, журн., 2004, т.66, № 6. -- С. 733-738.
5. Николенко Н.В., Масюта Э.В. Адсорбция органических катионов из водных растворов на силикагеле // Коллоид, журн., 2000, т. 62, № 5. - С. 666 - 671.

**Рецензент: к.х.н., профессор КГУ им. И. Арабаева Сагындыков Ж.С.**