

氧化铝自配合溶液中吸附 Zn^{2+} 及 SCN^- 的初探

杨春芬* 何朝鼎

(云南大学化学系, 昆明)

研究了在不同 pH、浓度、时间、温度、离子强度和螯合剂的条件下, 用不同浓度的硝酸预处理的氧化铝吸附剂自锌(II)-硫氰酸根配合水溶液中吸附 Zn^{2+} 及 SCN^- 的特性, 并与自简单锌盐、硫氰酸盐水溶液中的吸附特性相比较, 结果表明配合物体系中的吸附作用不同于非配合物体系, 除了主要以离子交换机理进行外, 还可能在氧化物/水界面上发生配位吸附作用。

近年来, 研究氧化铝自电解质溶液中对简单离子的吸附已有报道^[1,2]; Bowers 等^[3] 研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上金属-EDTA 配合物的吸附特征; Kummert 等^[4] 也研究了有机酸在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的配位作用, 但本文研究的体系尚未见报道。关于配位吸附的研究国内甚为空缺, 而这类体系广泛存在自然界及工农业生产中, 故我们研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 自 $\text{Zn(II)-KSCN-NaNO}_3$ 配合溶液中对于 Zn^{2+} 及 SCN^- 的吸附规律、吸附机理及最佳吸附条件。期望对于研究类似体系的吸附和应用有所启示。

实 验

仪器与试剂 pH-ID 型数字显示酸度计(昆明电子手表厂, 精密度为 ± 0.05 pH)。XG-125 型可见光分光光度计(厦门分析仪器厂)。WYX-402 型原子吸收分光光度计。

Al_2O_3 层析用(上海试剂总厂第五分厂), 100—200 mesh。无砷锌(99.9%)、KSCN、 NaNO_3 、EDTA 二钠盐、柠檬酸钠、草酸钠、酒石酸钾钠等均为 A. R. 纯。

制备与测定

Al_2O_3 的预处理 将 Al_2O_3 在 150°C 加热 12h, 分别用不同浓度的 HNO_3 处理, 重蒸馏水洗涤, 再于 150°C 下干燥 12h, 按文献[1]的方法测定各 Al_2O_3 样品的 pH 值。

不同 pH Al_2O_3 的吸附作用 精称 0.25g Al_2O_3 与已知浓度的锌(II)-硫氰酸根配合物水溶液(配位体 SCN^- 的浓度均为 Zn^{2+} 离子浓度的 200 倍; 离子强度 $\mu = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$; 溶液 pH 调至 ≈ 4.5) 25mL 混合, 于 25°C 振荡 6h, 分析溶液浓度, 选用波长为: SCN^- 离子 453nm; Zn^{2+} 离子 630nm 或用原子吸收分光光度法测定。按下式计算吸附量:

$$\Gamma = V(c_0 - c)/m \quad (1)$$

式中 Γ 为吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); V 是溶液体积(mL); c_0 和 c 分别为吸附前后的溶液浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); m 是吸附剂重量(g)。

在相同条件下作 $\text{KSCN-NaNO}_3(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 水溶液中 SCN^- 的吸附量实验。

吸附作用的温度效应 按上述方法及条件分别在 15、25、35、 45°C 温度下测定 SCN^- 的吸附量。

离子强度对吸附的影响 测定同种 Al_2O_3 在不同离子强度时, 自 Zn(II)-KSCN 配合溶

液中对 SCN^- 的吸附量。

吸附速度实验 测定同种 Al_2O_3 在 SCN^- 起始浓度相同的条件下, 分别自 $\text{Zn(II)}-\text{KSCN}-\text{NaNO}_3(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 配合溶液及 $\text{KSCN}-\text{NaNO}_3(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 非配合溶液中不同时间对 SCN^- 的吸附量。

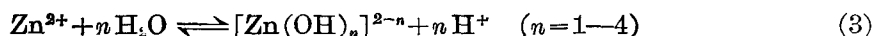
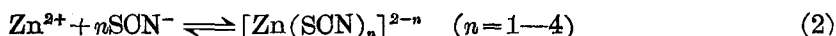
吸附作用的螯合剂效应 测定同种 Al_2O_3 自含 $1.22 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 螯合剂的 Zn(II) ($1.22 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)- $\text{KSCN}(2.44 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})-\text{NaNO}_3(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 配合溶液中, 在溶液 pH 不同的条件下对 Zn^{2+} 及 SCN^- 离子的吸附作用。

本文还测定了 [配位体]/[中心离子] 浓度比不同时 Al_2O_3 对 Zn^{2+} 及 SCN^- 的吸附量。

结果与讨论

经 X 衍射证明, 我们预处理的氧化铝其结构为 $\gamma\text{-AlOOH}$, 对于 $\text{Zn(II)}-\text{KSCN}-\text{NaNO}_3$ 配合溶液中的溶质微粒既有晶态吸附也有非晶态吸附。图 1—5 吸附实验的结果也表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在该配合溶液中对于 Zn^{2+} 及 SCN^- 均有吸附。

本文研究的体系在适宜 pH 条件下有以下平衡:



因此溶液中除了自由的 Zn^{2+} 、 SCN^- 离子外, 还可能存在各级配离子及多种水解产物。据 Matijevo 等^[5] 的研究, $\text{pH} \leq 6.7$ 时, 溶液中锌以水合 Zn^{2+} 离子存在, $\text{pH} \approx 8.0$ 时还产生多核锌配离子 $[\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+}$ 、 $[\text{Zn}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, 所以随着 pH 的变化, 吸附微粒种类多样化, 致使吸附机理复杂化。

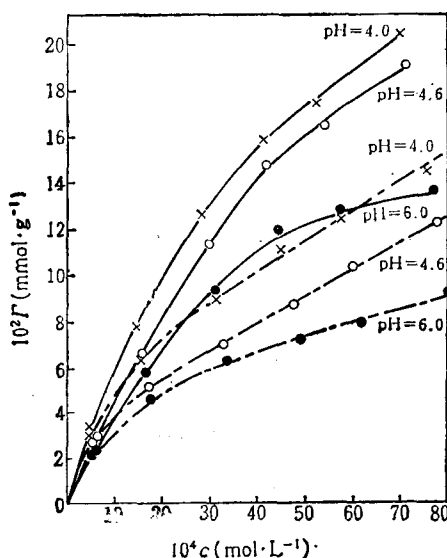


图 1 25°C 下不同酸度的氧化铝自 $\text{Zn(II)}-\text{KSCN}-\text{NaNO}_3$ 配合溶液(—)、 $\text{KSCN}-\text{NaNO}_3$ 非配合溶液(---)中吸附硫氰根的等温线

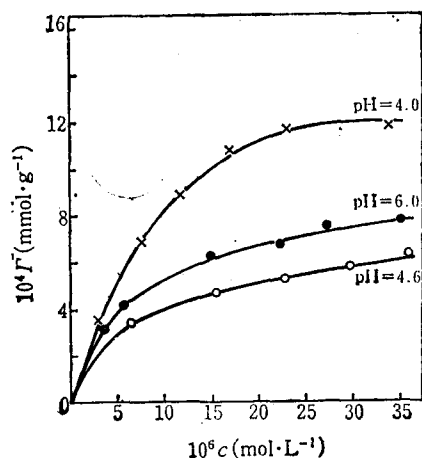
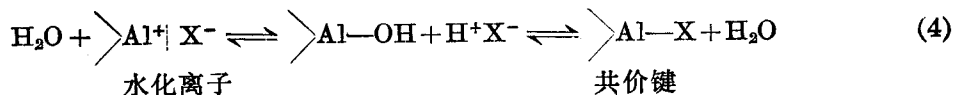
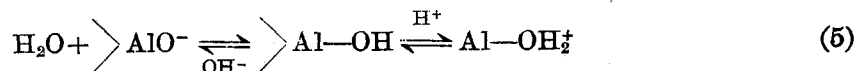


图 2 25°C 下不同酸度的氧化铝自 $\text{Zn(II)}-\text{KSCN}-\text{NaNO}_3$ 配合溶液中吸附锌的等温线

层析氧化铝通常具有大量的表面羟基, 少数研究^[1,6] 已经表明化学预处理氧化铝引起它有离子交换性质, 表示如下:



Fuller^[1,7] 把氧化铝的表观离子交换量归因于 Al_2O_3 结构中羟基的两性反应。



上面的反应在酸性范围易产生阴离子交换性质, 下面的反应则在碱性范围有利。

综上所述, 同时根据该体系的吸附特征, 我们建议有以下吸附机理:

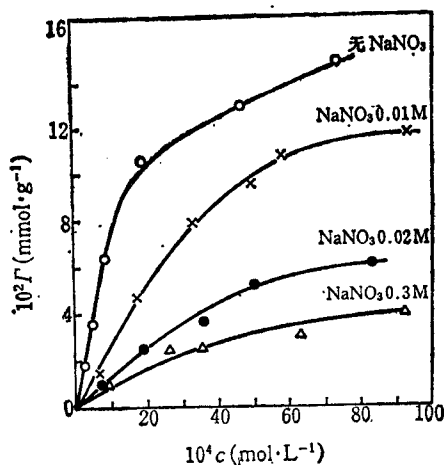


图3 25°C下离子强度对于氧化铝 (pH=6.1) 自 Zn(II) -KSCN 配合溶液中吸附 SCN^- 的影响
时间: 6 h

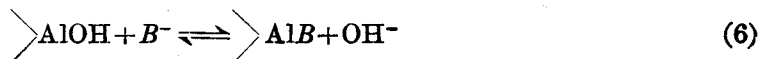
一、在氧化铝/水界面上双电层结构及离子交换作用

1. 吸附作用密切依赖于 pH 值. 该体系一方面对 SCN^- 的吸附随吸附剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pH (4.0—6.0) 的减少而增加 (图 1); 另一方面吸附随溶液 pH 变化有显著的不同. 图 5 表明, 无论外加整合剂与否, SCN^- 吸附随 pH 变化的曲线均呈尖峰形 (这与文献 [2] 中的结果相似), 在 $\text{pH} \approx 4.6 \pm 0.2$ 时产生极大吸附. 而对 Zn^{2+} 吸附除加 EDTA 时吸附也属尖峰形曲线 (极大吸附 $\text{pH} \approx 5.2$) 外, 其吸附都随 pH 增大而增加, 形成陡峭的 S 型 pH 曲线, 在 pH 在 6—8 之间吸附趋于平台 (图 4), 这与文献 [8] 的结果类似.

这些 pH 特征是由于吸附剂表面作用基的物种 (Al^{3+} 、 AlOH 、 AlOH_2^+ 和 AlO^-) 及水合 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面上形成的双电层结构以及溶液中存在的多个平衡

[式 (2)、(3) 等] 都密切依赖溶液 pH 变化. 在酸性条件下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面主要呈 AlOH_2^+ 形式, 易交换吸附阴离子 SCN^- 、配阴离子 $[\text{Zn}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ ($n=3, 4$). 但若 pH 太低, 相应酸离解度变化使游离配位体 SCN^- 浓度减少, 同时配位平衡的移动使非质子化的配位体 SCN^- 减少, 都不利于 SCN^- 的吸附. 反之 pH 增加时, 不仅 Al_2O_3 表面作用基 AlOH_2^+ 百分数坡形下降, 负电荷表面作用基 AlO^- 逐渐增加^[3], 排斥作用也使 SCN^- 吸附减少, 故要在酸性某一适宜 pH 条件下 SCN^- 吸附才出现极大值. 除了这种静电效应以外, 随着 pH 的增加会导致锌水解以及配离子 $[\text{Zn}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ ($n=1-4$) 的裂解, 有利于吸附剂争夺自由的 Zn^{2+} 离子, 形成自由金属-表面键, 所以在较高 pH 时, Zn^{2+} 离子发生强吸附, 出现陡峭的 pH 吸附带, 这呈现出典型的自由金属-氧化物的吸附行为^[3].

实验测得在酸性范围内, 吸附后溶液 pH 值增加; 而在碱性范围内吸附后溶液 pH 减少. 这一鲜明的对比进一步证明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在不同酸碱环境中两性反应的结果; 酸性条件下溶质阴离子 B (这里 B 代表阴离子 SCN^- 及配阴离子 $[\text{Zn}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ ($n=3, 4$)) 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 边缘的羟基 OH 进行交换吸附的结果会导致溶液 pH 的增加



而在碱性条件下, 由于锌水解吸附的结果又会导致溶液 pH 减少.

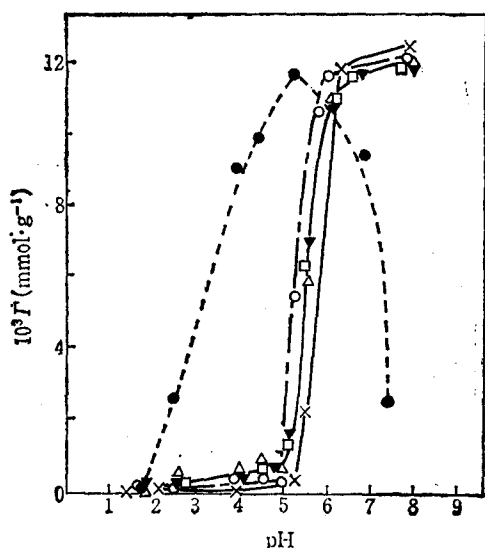


图4 30°C下氧化铝(pH=3.9)自
Zn(II)-KSCN-NaNO₃配合溶液
中吸附锌的整合剂效应

○—无整合剂; □—加草酸钠; ▼—加柠檬
酸钠; △—加酒石酸盐; —●—加EDTA二
钠盐; ×—Zn(II)-NaNO₃体系; 时间: 4h

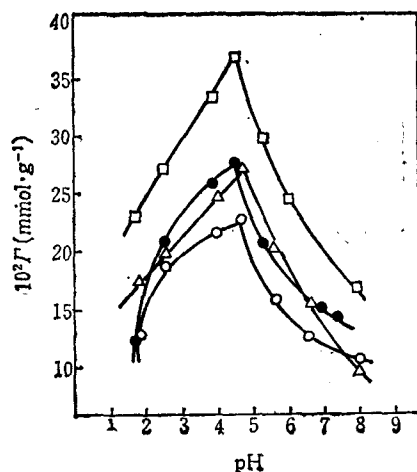


图5 30°C下氧化铝(pH=3.9)自
Zn(II)-KSCN-NaNO₃配合溶液
中吸附硫氰根的整合剂效应

□—无整合剂; △—加柠檬酸钠; ○—加酒石
酸盐; ●—加EDTA二钠盐; 时间: 4h

2. 吸附过程基本无热效应, 且为显著的快吸附。在温度15—45°C范围内, 对SCN⁻的吸附等温线基本重合(图略)。吸附速度实验表明, 无论在配合及非配合体系中, 对于SCN⁻的吸附都是快吸附, 67—90%的吸附发生在15分钟内, 但达到平衡需4小时。

3. 吸附具有可逆性和盐效应。由图3看出SCN⁻吸附随着离子强度的增加而减少, 这表明电解质的存在可抑制阴离子吸附作用。图5也表明整合剂高价阴离子L²⁻、L³⁻、L⁴⁻存在时可使SCN⁻吸附量大大降低。这由于整合剂阴离子比SCN⁻有较强的静电效应及配位作用^[9], 所以与SCN⁻争夺吸附位形成较强的表面吸附键, 其阻碍效应与文献[2]中的研究结果类似。

以上这些事实都支持该体系的吸附机理主要为离子交换作用。

二、在水合 γ -Al₂O₃上的表面配合作用

实验结果得到, 相同条件下配合体系中配位体SCN⁻的吸附量、吸附速度均大于非配合体系中简单SCN⁻离子的吸附量及吸附速度(图1), 且随[配位体]/[中心离子]浓度比的增加, Zn²⁺及SCN⁻的吸附量也增加(表1); 实验还观察到pH为4.0的Al₂O₃同时对Zn²⁺及SCN⁻产生最佳吸附(图1, 2), 此时正电性的吸附剂表面对正负离子吸附具有同向pH依赖性, 从而验证Zn²⁺与SCN⁻结合为配阴离子被吸附的可能性是存在的。以上事实说明该配合溶液中Zn²⁺及SCN⁻的吸附并非只是简单离子的交换吸附, 还显示出配合体系中配位吸附的特征。

配位体SCN⁻离子的配位场强度接近于卤素, 对于Al₂O₃结构中的Al³⁺具有强烈的亲和力, 变形性又强, 故在静电场强度较大的Al³⁺表面, SCN⁻与其产生配位吸附的倾向也是存在的。

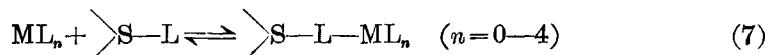
根据Kummert等^[42]及Bowert等^[33]的观点, 我们提出Zn²⁺-SCN⁻与Al₂O₃表面形成表面配合物的倾向与溶液中形成的配合物类似, 只是吸附力的大小和方向发生变化。故接受

表 1 30°C 时 Al_2O_3 在 [配位体]/[中心离子] 浓度比不同的配合溶液中对 Zn^{2+} 及 SCN^- 的吸附

起始浓度比 $[\text{SCN}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$	纯 Zn^{2+} 溶液	100	200	300	500
$10^4 I_{\text{Zn}^{2+}} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	4.49	5.17	6.10	7.56	—
$10^4 I_{\text{SCN}^-} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	—	9.02	20.60	20.80	23.00

$$\text{Zn}^{2+}[\text{C}_0] = 9.94 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \text{NaNO}_3 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Anson^[3,10] 的建议, 我们认为该体系配合吸附的机理之一是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 吸附配位体 $\text{SCN}^-(\text{L})$ 导致金属离子 $\text{Zn}^{2+}(\text{M})$ 的吸附, 其吸附平衡表示如下:



n 决定于 Zn^{2+} 的配位数^[3,11] 及配位平衡式 (2). 这种由配位桥构成的配合物吸附模型有明显的 pH 依赖性.

前面述及 Zn^{2+} 吸附随 pH 增加而增加, 形成特征的 pH 带. 这种吸附行为符合 Leekie^[3,12] 提出的“金属型”表面吸附结构. $\text{S} \cdots \text{M} \cdots \text{L}$ 这可能是该体系配位吸附的第二个途径.

至于 Zn^{2+} 吸附中 EDTA 效应例外的原因是 EDTA 在溶液中存在形式随溶液 pH 而变化, pH ≈ 5.2 时, EDTA 大部分以 $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ 及 HEDTA^{3-} 微粒存在, 表面羟基 AlOH_2^+ 可与溶液中的 EDTA (游离的和配合的形式) 之间形成最强的表面吸附键^[3], 而此时正好对 Zn^{2+} 产生极大吸附 (图 4), 由此推断在水合 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面可能形成 ZnEDTA^{2-} 及 ZnHEDTA^- 的表面配合物. 此外金属离子-EDTA 螯合物表观稳定常数 $\log K$ 随 pH 变化的关系^[13] (峰形曲线) 平行地影响着 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Zn}(\text{II})$ -EDTA 配合物的吸附强度, 以致锌吸附 EDTA 效应也呈现相似的峰形变化.

本文研究的体系虽然较为复杂, 但是 Zn^{2+} 离子在与多种螯合剂共存条件下呈现的吸附行为仍然与简单锌盐的吸附行为基本相同 (图 4). 又根据 Matijevir 等用电泳法证明了简单 Zn^{2+} 离子不能使溶胶再带电, 而水解产物 $[\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+}$ 配离子能使溶胶再带电. 故我们推断锌水解产物中存在的羟桥结构同样增强锌类在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附能力, 特别此条件下占支配性的 $[\text{Zn}_2\text{OH}]^{3+}$ 配离子的形成及吸附促进了锌吸附突跃的出现. 为此我们提出锌离子在

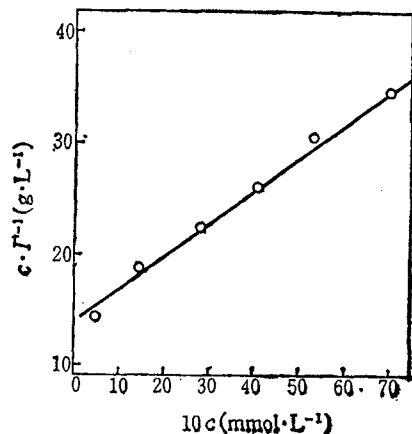


图 6 Langmuir 公式对 Al_2O_3 (pH=4.0) 自 $\text{Zn}(\text{II})$ -KSCN- NaNO_3 配合溶液中吸附硫氰根的应用

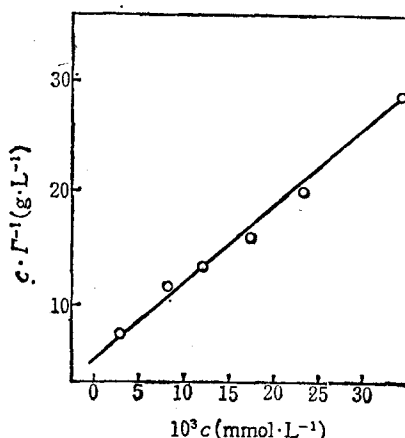
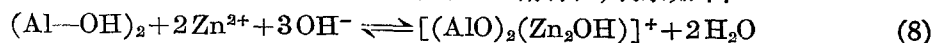


图 7 Langmuir 公式对 Al_2O_3 (pH=4.0) 自 $\text{Zn}(\text{II})$ -KSCN- NaNO_3 配合溶液中吸附锌的应用

γ - Al_2O_3 表面发生水解配位吸附也是该体系另一个重要吸附特征,表示如下:



综上所述, γ - Al_2O_3 自 $\text{Zn}(\text{II})$ -KSCN- NaNO_3 配合溶液中吸附 Zn^{2+} 及 SCN^- 的机理较自非配合体系中吸附复杂. 既有简单离子、配位体交换吸附的特点,也有表面配合物形成的配位吸附特征. 图 6、7 表明吸附结果可用 Langmuir 吸附等温式描述.

本文得到北京大学化学系顾惕人教授的指导,特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Moitra, S.; Mundhara, G. L.; Mishra, R. K.; Tiwari, J. S., *J. Indian Chem. Soc.*, **1984**, 61, 50.
- [2] Chen, R. Y. -S.; Butler, J. N.; Stumm, W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, 43, 421.
- [3] Bowers, A. R.; Huang, C. P., *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 110, 575.
- [4] Kummert, R.; Stumm, W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 75, 373.
- [5] Matijevic, E.; Couch, J. P.; Kerker, M., *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 111.
- [6] Tiwari, M. P.; Tiwari, J. S.; Mundhara, G. L., *J. Indian Chem. Soc.*, **1979**, 64, 798.
- [7] Fuller, M. J., *Chromatographia Review*, **1971**, 14, 45.
- [8] Bleam, W. F.; McBride, M. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 110, 335.
- [9] Sillen, L. G.; Martell, A. E., "Stability Constants of Metal-Ion complexes", 2nd Edn., The Chemical Society, Burlington House, London, **1964**, p. 123; 360; 413; 430.
- [10] Anson, F. C., *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 400.
- [11] Frank, R. E.; Hume, D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1736.
- [12] Benjamin, M. M.; Leckie, J. O., *Environ. Sci. Technol.*, **1981**, 15, 1050.
- [13] 陈永兆, "络合滴定", 科学出版社, 北京, **1986**, 第 26 页.

Adsorption Study of Zn^{2+} Cation and SCN^- Anion from Complex Solution on Alumina

Yang, Chun-Fen* He, Chao-Ding

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

Abstract

The adsorption characteristics of Zn^{2+} cation and SCN^- anion from the complex solution on γ -alumina samples pretreated with nitric acid of different concentrations were investigated. The effects of pH, concentration, time, temperature, ionic strength and chelating agents are investigated. The adsorption of the ion from complex solution is different from that in non-complex solution. The experimental results have been interpreted by predominant ion-exchange mechanism. It is suggested that both the surface hydrolytic action and the complexation may occur at the oxide/water interface.