

## СОСТАВ И ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ КОЛЛОИДНОГО ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ГИДРОЛИЗЕ И ЭКСТРАКЦИИ

*В.И. Голованов, И.В. Иняев*

Предложены модели функции образования золя оксигидрата железа в хлоридных системах, основанные на использовании уравнений произведения растворимости и изотермы ионного обмена, а также уравнения адсорбции Ланге–Берга. Найденная при моделировании обменная емкость золя объясняет существование водных коллоидов состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}(\text{An})_{0,25}$  и органозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$ . Показано, что обменная емкость золя определяется конфигурацией активных центров на поверхности мицеллы.

*Ключевые слова:* гидролиз железа (III), золи, ионообменная адсорбция, адсорбция потенциалопределяющих ионов, ионообменные центры, функция образования, органоколь, потенциометрическое титрование, экстракция, физико-химическое моделирование.

### Введение

Ранее [1, 2] при экстракции железа (III) в присутствии хлорида из золя его гидроксида гептановым раствором ди-2(-этилгексил)фосфорной кислоты (НХ) получен необычный продукт состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$ . Продукт обладает свойствами органозоля. Вещество хорошо растворяется в органических жидкостях и нерастворимо в воде. Обладает химической стойкостью к действию кислот и щелочей. Абсорбционный спектр органозоля идентичен спектру водного золя. По этим и другим признакам  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$  следует считать гомологом гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , характеризующегося глобулярной формой частиц с линейными размерами 3–5 нм и красно-коричневой окраской [3, с. 107]. Так по данным сравнительного изучения водного и органического зольей методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами<sup>1</sup> в водном золе доминируют глобулы с радиусом  $R_w = 2,2$  нм, а в органозоле 75 % вещества находится в виде частиц с радиусом  $R_o = 3,9$  нм. Разность  $R_o - R_w = 1,7$  нм хорошо согласуется с длиной кислотного остатка Д2ЭГФК. Отсюда следует, что генезис органозоля тесно связан с генезисом водного золя. Можно думать, что именно при формировании водного коллоида на поверхности его частицы возникают ионообменные центры, обладающие суммарной емкостью  $x = 1/6 + 1/12 = 0,25$  в расчете на один атом железа (см. формулу органозоля выше). Целью работы является обоснование данного предположения с использованием метода Бьеррума [4], основанного на объяснении функции образования, которую чаще всего получают при потенциометрическом титровании.

Изучению гидролиза ионов металлов при титровании, и, прежде всего, титрованию железа (III), посвящены работы многих авторов. Обзор данных по потенциометрическому титрованию металлов см. в [5]. Несмотря на значительное число публикаций, интересующий нас вопрос о стехиометрии коллоидных гидролитических форм металлов не получил исчерпывающего ответа.

### Экспериментальная часть

Гидролиз хлорного железа изучали при потенциометрическом титровании его водных  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л растворов гидроксидом натрия или аммиаком. В стакан для титрования, содержащего 100 мл раствора  $\text{FeCl}_3$ , постепенно добавляют гидролизующий агент при интенсивном перемешивании. Концентрацию титранта устанавливали по стандартному раствору соляной кислоты. Рабочие растворы гидролизующего агента приготавливали разведением установленного раствора непосредственно перед титрованием. Растворы солей железа стандартизовали комплексонометрическим титрованием. Показатель кислотности титруемого раствора измеряли на рН-метре рН-121 со стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Измерение рН производили через 1 мин после добавления очередной порции титранта. Обычно получа-

<sup>1</sup> Выполнено А.И. Головановым в Уфимском нефтяном институте.

ли кривые титрования из 50 точек в 5 параллельных опытах. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре.

Для извлечения из кривой титрования информации о составе продуктов гидролиза кривую обычно преобразуют в функцию Бьеррума [4, 6]. В среднем, стехиометрию смеси комплексных частиц характеризует среднее лигандное число  $\bar{n}_L$ , которое в данном контексте назовем гидроксильным числом. Формула для расчета среднего гидроксильного числа при титровании аммиаком имеет вид:

$$n_{OH} = \frac{(V^0 + V_{NH_3})(10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}) + V_{NH_3} C_{NH_3} (1 + 10^{pH-pK})^{-1}}{V^0 C_{Fe}} \quad (1)$$

Все обозначения переменных в этом уравнении общеупотребительны. В расчетах использовали справочные значения ионного произведения воды и константы  $pK = pK_w - pK_b$  для аммиака.

Уравнение (1) преобразуется в уравнение (2), когда титрование проводят щелочью:

$$\bar{n}_{OH} = \frac{(V^0 + V_{OH})(10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}) + V_{OH} C_{OH}}{V^0 C_{Fe}} \quad (2)$$

Расчетные формулы выведены из условий материального баланса и принципа конкурирующих реакций. Кривые образования, полученные при обработке кривых титрования, показаны на рис. 1 и 2.

Из анализа основных источников распространения систематических погрешностей при построении кривых образования следует, что в интервале pH от 2,4 до 8 погрешности гидроксильного числа не превышают 0,02 единиц. Погрешность метода обработки существенно ниже случайных погрешностей, обусловленных ошибками приготовления растворов в сериях, а также измерениями pH.

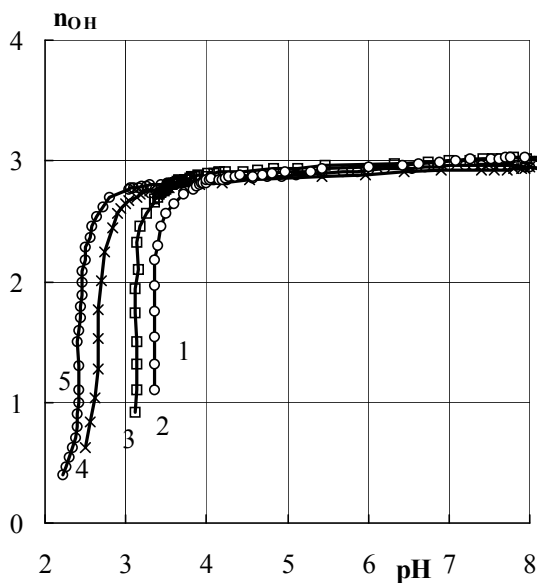


Рис. 1. Кривые образования коллоидных форм при титровании 0,0005 (1); 0,001 (2); 0,005 (3); 0,0085 (4) и 0,021 М FeCl<sub>3</sub> (5) аммиаком

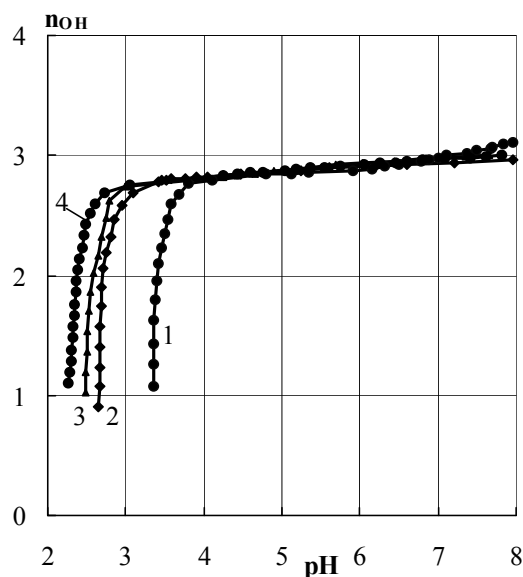


Рис. 2. Кривые образования коллоидных форм при титровании 0,0005 (1); 0,0056 (2); 0,01 (3) и 0,048 М FeCl<sub>3</sub> (4) гидроксидом натрия

**Результаты и их обсуждение**

Как и следовало ожидать, исходя из известных данных о гидролизе железа (III) [6, с. 235], кривые образования на рис. 1 и 2 имеют форму ступени с предельным  $\bar{n}_{OH} = 3$ . Такая форма кривой обусловлена гетерогенностью системы в заданном интервале pH. Характерная окраска титруемого раствора указывает на то, что основным продуктом гидролиза является нанодисперсный гидроксид железа. Крутые участки кривых можно удовлетворительно объяснить на основе термодинамического моделирования равновесий растворения осадка Fe(OH)<sub>3</sub>, см. кривую 1 на рис. 3. При расчетах использовали константы образования [6] следующих форм железа: Fe<sup>3+</sup>, FeCl<sup>2+</sup>, FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeOH<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub>(s). Для объяснения пологого

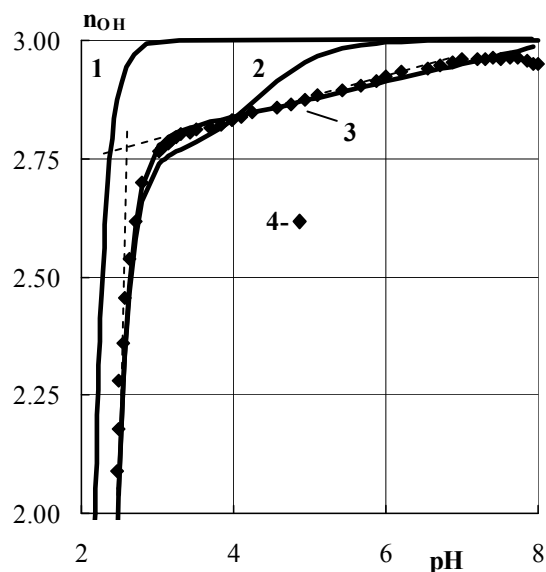
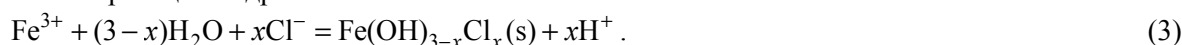
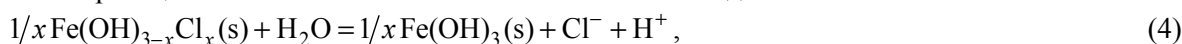


Рис. 3. Количественное описание функции образования при титровании 0,02 М FeCl<sub>3</sub> аммиаком: 1 – неколлоидная модель; 2 – простая ионообменная модель; 3 – адсорбционная полифункциональная модель; 4 – эксперимент

ионообменной адсорбции [8] (Модель 1). Особенность нашего случая заключается в том, что фаза ионита возникает одновременно с протеканием ионообменных процессов. Другой особенностью является высокая степень раздробленности ионита. Образование коллоидной фазы опишем уравнением реакции гидролиза:



Уравнение реакции эквивалентного ионного обмена имеет вид:



или



С использованием выражения закона действующих масс в форме произведения растворимости, уравнения изотермы ионного обмена Никольского [8], а также, условия сохранения запишем функцию образования коллоидного Fe(OH)<sub>3</sub>(s):

$$\bar{n}_{\text{OH}} = \left( 1 - \frac{K_h^{-1} [\text{Cl}]^{-x} \cdot 10^{-(3-x)\text{pH}}}{C_{\text{Fe}}} \right) \left( 3 - \frac{x}{1 + K_e^{-1} [\text{Cl}]^{-1} 10^{\text{pH}}} \right), \quad (6)$$

где  $K_h$  – условная константа гидролиза;  $K_e$  и константа ионообменного гидролиза, соответственно. Первый множитель описывает вклад коллоидообразования, а второй сомножитель – вклад ионного обмена в функцию образования. Отметим, что коэффициент  $x$  здесь имеет смысл обменной емкости коллоида, отнесенной к одному молю гидроксида железа. Тогда переменная  $\Gamma = x\theta$  обозначает величину адсорбции OH<sup>-</sup>, отнесенную к одному молю железа, а  $\theta$  – это доля заполненных гидроксидом ионообменных центров.

На рис. 3, кривая 2, показан результат количественного описания одной из экспериментальных кривых образования Моделью 1. Моделирование осуществляли в среде электронных таблиц Excel с использованием надстройки «Поиск решения» (Solver) в режиме отыскания минимума критериальной функции методом Ньютона. При этом неизвестными считали только константы  $K_h$  и  $K_e$ . Концентрацию свободного хлорида приняли равной  $[\text{Cl}] = 3C_{\text{Fe}}$ . Приведенную емкость  $x = 0,25$ , исходя из [1, 2], считали известной. Модель позволяет удовлетворительно объяснить химический состав коллоидной фазы при  $\theta < 40\%$ , а также находится в согласии с гипотезой об адсорбционном механизме [1, 2] образования органозоля гидроксида железа.

Обменная емкость частиц золя  $x$  имеет ключевое значение для понимания состава органозоля. Ее можно просто оценить из данных о титровании. Для этого достаточно провести асимптоты

участка кривой этих сведений, не учитывающих многофазность и высокую степень дисперсности коллоидных систем, недостаточно.

Неколлоидное описание образования гидролизных форм не объясняет значительные смещения кривых образования по шкале pH при уменьшении концентрации хлорного железа в исходном растворе. Причем смещения в шкале pH происходят с одновременным сдвигом вверх по шкале лигандного числа. В результате этих смещений пологие участки семейства кривых сливаются в одну линию. Смещения непосредственно указывает на вхождение хлорида в состав коллоидной фазы. Однако, основные хлориды железа(III) в виде индивидуальных соединений не описаны [7]. Поэтому причиной отклонения гидроксильного числа от стехиометрии Fe(OH)<sub>3</sub> на верхних участках кривых образования можно назвать хемосорбцию хлорида во внешнем слое ДЭС мицеллы. Этот слой может иметь выраженный диффузный характер.

Для объяснения экспериментальных закономерностей, вначале испытали идеальную модель

к каждой из ветвей кривой образования и найти точку пересечения асимптот, см. пунктирные линии на рис. 3. При отыскании значения теоретической емкости, необходимо учитывать то обстоятельство, что раствор золя должен иметь достаточную концентрацию по ацидолиганду, для того чтобы преодолеть конкурирующее влияние иона гидроксила.

Верхний участок расчетной кривой 2 (рис. 3) по форме заметно отличается от экспериментально наблюдаемой линейной зависимости  $\bar{n}_{\text{ОН}}$  от рН. Как известно [8], изотерма обмена двух ионов на монофункциональном ионите – это кривая ленгмюровского типа. Однако при обмене на полифункциональном ионите заметных скачков  $\theta$  не наблюдают. Полифункциональная изотерма является монотонной функцией. Отсюда Модель 1 можно уточнять на основе известных представлений о «сильных» и «слабых» ионообменных центрах. Математический аппарат теории полифункциональной адсорбции довольно сложен и его применение в наших расчетах вряд ли целесообразно. Намеченную цель выяснения генетической связи между составом органозоля и водного золя гидроксида железа можно достичь как результат построения простой ионообменной модели.

Простую ионообменную модель можно уточнить, принимая во внимание особенности адсорбции гидроксила, который в отличие от ацидолиганда является потенциалопределяющим. Другими словами гидроксил адсорбируется во внутреннем слое ДЭС и поэтому определяет заряд ядра мицеллы. Потенциалопределяющую адсорбцию количественно описывает уравнение Ланге–Берга [9, с. 187], которое в различных модификациях встречается также в литературе по коллоидной химии, электрохимии и радиохимии [8, с. 126]. Аналогичную форму имеет уравнение логарифмической кривой адсорбции Темкина [10, с. 228].

Для нашего случая более подходит запись:

$$\theta' = (1/f) \ln \frac{C_i}{C_i^0}, \quad (7)$$

где  $\theta'$  – степень заполнения адсорбционных центров; параметр  $f$  характеризует энергетическую неоднородность центров;  $C_i$  – концентрация ионов решетки в растворе;  $C_i^0$  – изоэлектрическая концентрация. В уравнении (7) полагают, что в точке нулевого заряда  $\theta'' = 0$ .

Перепишем уравнение Ланге–Берга и Темкина в удобной для дальнейшего рассмотрения форме:

$$\theta' = 2,3 f^{-1} \text{pH} - 2,3 f^{-1} \text{pH}_0. \quad (8)$$

Здесь  $\text{pH}_0$ , который называют рН точки нулевого заряда (т. н. з.) является термодинамической характеристикой адсорбции, связанной с константой обмена.  $\text{pH}_0$  практически не должен отличаться от в точке эквивалентности поскольку ионы  $\text{Fe}^{3+}$  во внешнем растворе практически отсутствуют (растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  крайне мала). Принимая во внимание уравнение (8) перепишем функцию (6) в виде:

$$\bar{n}_{\text{ОН}} = \left( 1 - \frac{K_h^{-1} [\text{Cl}]^{-x} \cdot 10^{-(3-x)\text{pH}}}{C_{\text{Fe}}} \right) (3 + x\theta'). \quad (9)$$

Уравнение (9), по существу, является моделью полифункциональной адсорбции (Модель 2). Результаты решения обратной задачи моделирования по Модели 2 показаны кривой 3 рис. 3, которая практически совпадает с экспериментальными точками 4. Найденные по всей совокупности экспериментов, см. рис. 1 и 2, параметры Модели 1 и Модели 2 приведены в таблице.

**Параметры функций образования коллоидных форм  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $P = 95\%$ )**

Модель 1		Модель 2		
$\text{pK}_h$	$\text{pK}_e$	$\text{pK}_h$	$\text{pH}_0$	$f$
$4,5 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,3$	$15 \pm 0,7$

Качество описания эксперимента следует признать удовлетворительным, если учесть принятые при моделировании упрощающие допущения. Полученные результаты, вместе с тем, позволяют по-новому взглянуть на известные факты по экстракции коллоидных оксигидратов, чему будут посвящены последующие сообщения.

На теоретическую валидность полученных характеристик процесса гидролиза указывает ряд корреляций с литературными данными. Так в [6] сообщается о получении хлоридсодержащего продукта  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$  при гидролизе железа (III) в присутствии 0,5 М NaCl. Найденное при этом значение концентрационной константы гидролиза составило  $pK = 3,04 \pm 0,05$ . Полученная нами оценка в виде условной константы  $pK_h = 4,5 \pm 0,1$  представляется вполне понятной, так как условная константа должна быть существенно меньше концентрационной из-за образования  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  и других растворимых гидроксидов. Кроме того, активность нашего вещества  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{Cl}_{0,25}$ , которое присутствует в системе в виде наночастиц, может быть другой. Иначе, стандартные химические потенциалы «хлорсодержащего продукта», который отнесен в [6] к  $\beta\text{-FeOOH}$ , и частиц наших золь различны. Это также одна из причин различия констант гидролиза. Из сравнения констант понятно, что активность вещества в золе выше. При сопоставлении термодинамических характеристик коллоидов нужно также иметь в виду квазиравновесность коллоидных систем. Пожалуй, следует признать неожиданным обнаруженное нами постоянство  $K_h$ , которая мало зависит от природы гидролизующего агента и концентрации хлорного железа. Очевидно, неучтенные при моделировании функций образования факторы взаимно компенсируют друг друга.

Полученное нами значение константы ионообменного гидролиза  $K_e = 10^{-5,9}$  существенно меньше единицы. Отсюда следует, что в присутствии хлорида ионообменные центры золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  проявляют слабокислотные свойства.

По данным [3, с. 103] для образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $pH_0 = 8,5$  при 21 °С, что на 1 ед. pH выше  $pH_0$ , найденного для коллоидного гидроксида железа. Коэффициент неоднородности по Темкину обычно больше 5. Например, при изучении заряжения нормального платинового электрода за счет адсорбции водорода найдено значение  $f = 14$  [10]. Поэтому полученное нами значение  $f = 15$  в таблице можно считать приемлемым.

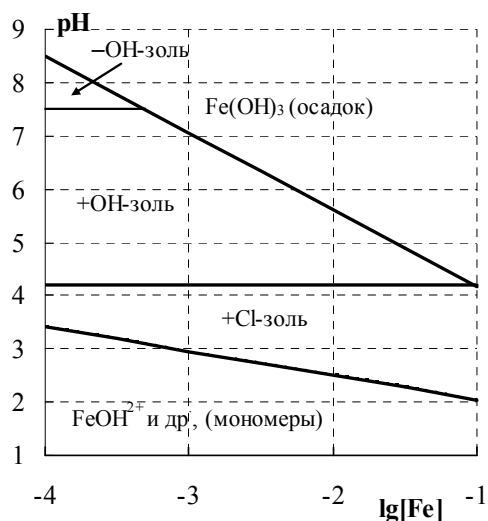


Рис. 4. Области существования различных форм железа при гидролизе  $\text{FeCl}_3$

Полученные при моделировании результаты можно обобщить в виде диаграммы областей преобладания различных гидролизованных форм железа (рис. 4). При вычислении разделительных линий областей использовали параметры из таблицы и уравнение (9), на которое накладывали те или иные ограничения. Так при  $\bar{n}_{\text{OH}} = 0$ , получаем уравнение границы (нижняя линия на диаграмме), выше которой в растворе наблюдаются коллоидные частицы. Область существования золя можно разделить на три зоны. Ниже горизонтальной линии при pH 4,2 поверхность положительно заряженного ядра мицеллы преимущественно заполнена хлоридом. Выше этой границы обменная емкость более чем на 50 % заполнена  $\text{OH}^-$ . Эту границу вычисляют по формуле:  $pH^* = pH^0 + 0,434 f \theta'$ . Линия, соответствующая изоэлектрической точке выделяет область с обращением знака заряда мицеллы. Верхняя линия на диаграмме характеризует область, в которой происходит коагуляция золя. Граница этой области установлена экспериментально при наблюдении pH, при котором происходит коагуляция. Диаграмму можно, в частности, использовать для объяснения и уточнения коллоидно-химического механизма экстракции железа ДЭГФК [1, 2].

Предложенные модели позволяют по-новому взглянуть на «стехиометричность»  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$  [1, 2],  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$  [6], а также синтезированного авторами [11] вещества  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}(\text{NO}_3)_{0,25}$ . Порошкообразный нитратсодержащий продукт, кирпично-красного цвета, обладает свойствами стехиометрического соединения, как считают авторы [11]. Полагают, что удалось выделить четырехядерный комплекс  $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . С точки зрения нашей теории «стехиометрический коэффициент» ацидолиганда  $x = 0,24$  в этих соединениях имеет смысл обменной емкости коллоидных форм  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Подтверждением обменно-емкостных представлений является состав экстрагируемой формы  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$ .

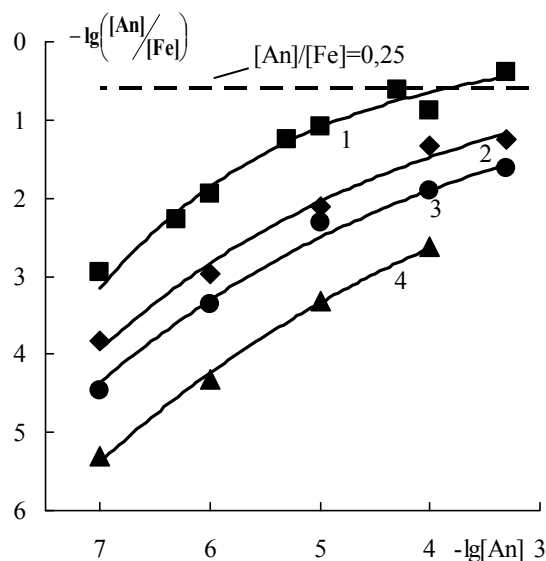


Рис. 5. Изотермы удерживания анионов 0,0005 М оксигидратом железа в нитратных растворах с pH 3: 1 – H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; 2 – IO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 3 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 4 – Γ

Наши оценки сорбционной емкости коллоидного Fe(OH)<sub>3</sub> согласуются с результатами опытов по удерживанию анионов при ультрафильтрации и диализе [12, 13]. Приведенные в этих источниках экспериментальные данные позволяют рассчитать изотермы удерживания, которые одновременно можно считать адсорбционными кривыми. Адсорбцию выражали мольным отношением [An]/[Fe] в фазе сорбента. Результаты вычислений показаны на рис. 5. Изотермы имеют вид кривых с насыщением. Причем приведенная адсорбция для всех анионов [An]/[Fe] ≤ 0,25.

Можно предположить, что приведенная обменная емкость *x* коллоидного Fe(OH)<sub>3-x</sub>An<sub>x</sub> или Fe(OH)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>x</sub> определяется, во-первых, общим числом атомов железа на поверхности мицеллы (*q*), во-вторых, долей свободных электровалентностей поверхности (*a*) и, в-третьих, агрегатным числом мицеллы (*p*). Доля активных валентностей, в свою очередь, зависит от стерических препятствий,

а также от взаимодействий между поверхностными OH<sup>-</sup> группами, например за счет водородных связей. Эти соображения, в сферическом приближении, запишем формулой:

$$x = \frac{3q}{p} a = \frac{12r}{R} a, \tag{10}$$

где *R* – радиус мицеллы; *r* – радиус молекулы Fe(OH)<sub>3</sub>. Радиус мицеллы найден ранее методом Гинье [2]. За оценку радиус Fe(OH)<sub>3</sub> примем величину *r* = 0,27 нм для FeOOH [14], значение которого незначительно отличаются от нашей прежней оценки [2]. Подставляя в уравнение (10) известные значения переменных получаем оценку доли свободных валентностей:

$$a = \frac{Rx}{12r} = \frac{2,2 \cdot 0,25}{12 \cdot 0,27} = 0,17. \tag{11}$$

Тогда долю активных атомов железа на поверхности оценим как 3*a* = 0,51. Другими словами, в формировании адсорбционного центра при ионообменной сорбции хлорида или нитрата участвуют два-три атома железа. Возможно, что с другими противоионами, способными к образованию водородных связей, например H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, обменная емкость может возрасти до *x* = 0,5. Этими соображениями можно попытаться объяснить изотерму удерживания дигидрофосфата, см. рис. 5.

Попытаемся уточнить строение адсорбционных центров с использованием результатов работ [14–16]. Авторами подробно изучены дисперсные структуры коллоидных осадков состава FeO<sub>0,83</sub>(OH)<sub>1,30</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,37</sub> (состав близкий к гётиту). Осадки получали методом гомогенного осаждения при одновременном быстром сливании раствора FeCl<sub>3</sub> и щелочи при pH 4,5. Основными структурными элементами наночастиц осадка считают стержневидные цепи с концевыми группами –Fe(OH)<sub>2</sub>. Субъединицы содержат в среднем по 6,6 молекул FeOOH. Можно полагать, что в мицелле упаковываются цепи координационных полимеров Fe<sub>6</sub> и Fe<sub>7</sub> в приблизительном соотношении 1:1. В своих экспериментах мы проводили гидролиз FeCl<sub>3</sub> в условиях гетерогенного осаждения, т. е. при очень большом пересыщении титруемого раствора. Как правило, в таких условиях, образуются частицы золь сферической формы [3].

Данные [14–16] позволяют дать еще одну независимую оценку радиуса сферической мицеллы, в предположении того, что он равен, в среднем, длине цепи олигомера, т. е. *R* = 2,37 нм. Тогда, вычисляя по формуле (10), получаем:

$$a = \frac{Rx}{12r} = \frac{2,4 \cdot 0,25}{12 \cdot 0,27} = 0,18. \tag{12}$$

Сравнение результатов (10) и (11) указывает на надежность стереохимической модели адсорбционных центров. Более того, можно уточнить некоторые детали этой модели. Примем во внимание тот факт [14–16], что концевыми группами полимерных цепей Fe<sub>6</sub> и Fe<sub>7</sub> являются –Fe(OH)<sub>2</sub>. То-

гда становится понятным причина, по которой адсорбционный центр включает от 2 до 3 атомов железа. Концевые атомы железа олигомеров  $Fe_6$  и  $Fe_7$  неравноценны. Причем из данных [14–16] следует, что доля «активных», с нашей точки зрения,  $Fe_7$  цепей в мицелле составляет величину  $\alpha = (6,6-6)/(7-6) = 0,6$ . Гидроксильные группы цепей  $Fe_6$  оказываются недоступными к участию в ионном обмене из-за стерических препятствий. Следует также заключить, что только один гидроксил активной цепи оказывается замещенным при образовании продуктов  $Fe(OH)_{2,75}X_{1/6}Cl_{1/12}$  или  $Fe(OH)_{2,75}Cl_{0,25}$ .

Таким образом, применение функции образования наноразмерных гидролитических форм железа (III) позволяет получать теоретически обоснованные оценки их обменной емкости, а результаты развитого подхода можно использовать для объяснения механизма экстракции органометаллами оксигидратов металлов.

### Литература

1. Голованов, В.И. Экстракция железа(III) из золя его гидроксида / В.И. Голованов, И.В. Иняев, Ю.А. Золотов // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 308, № 4. – С. 886–889.
2. Экстракция коллоидного гидроксида железа / В.И. Голованов, Д.В. Волович, А.И. Голованов, И.В. Иняев // III Всерос. конф. по методам концентрирования в аналитической химии: тез. докл. – Черноголовка, 1990. – С. 42.
3. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
4. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. – М.: Из-во ИЛ, 1961. – 308 с.
5. Бурков, К.А. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах / К.А. Бурков, Л.С. Лилич // Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Изд.-во ЛГУ, 1968. – Вып. 2. – С. 134–159.
6. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer. – N-Y.: J Wiley&Sons, 1960. – 489 p.
7. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1966. – Т. 2. – 836 с.
8. Кокотов, Ю.А. Равновесия и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
9. Лайтинен, Г.А. Химический анализ / Г.А. Лайтинен, В.Е. Харрис. – М.: Химия, 1979. – 642 с.
10. Баготский, В.С. Основы электрохимии / В.С. Баготский. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
11. Звягинцев, О.Е. Четырехядерные оксигидроксокомплексные соединения трехвалентного железа / О.Е. Звягинцев, Ю.С. Лопатто // Журн. неорган. химии. – 1961. – Т. 6, вып. 4. – С. 863–869.
12. Забродский, В.Н. Взаимодействие анионов  $\Gamma$  и  $IO_3^-$  с полиядерными формами  $Fe(III)$  в растворе / В.Н. Забродский, И.Г. Торопов, Н.Е. Прокшин // Радиохимия. – 1993. – № 4. – С. 100–104.
13. Определение заряда полиядерных гидроксокомплексов  $Fe(III)$  в растворе / Ю.П. Давыдов, Н.Е. Прокшин, И.Г. Торопов, Д.Ю. Давыдов // Журн. неорган. химии. – 1999. – Т. 44, № 7. – С. 1115–1119.
14. Локальный состав продукта сорбции хрома(III) аморфным гидроксидом железа (III) / В.Ф. Комаров, Б. Назирмадов, И.В. Мелихов, А.И. Новиков // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, вып. 3. – С. 725–729.
15. Мелихов, И.В. Коагуляция золя гидроксида железа с ориентацией частиц в агрегатах / И.В. Мелихов, Б. Назирмадов, В.Ф. Комаров // Коллоидный журн. – 1986. – Т. 48, № 1. – С. 68–73.
16. Мелихов, И.В. Дисперсные структуры аморфного гидроксида  $Fe(III)$ , полученного при гидролитическом осаждении из раствора / И.В. Мелихов, В.Ф. Комаров, Б. Назирмадов // Коллоидный журн. – 1988. – Т. 50, № 1. – С. 42–47.

Поступила в редакцию 2 сентября 2011 г.

**COMPOSITION AND EXCHANGE CAPACITY OF COLLOID IRON (III)  
OXYHYDRATE AT HYDROLYSIS AND EXTRACTION**

The models of formation function for iron oxyhydrate sol in chloride systems have been suggested, that are based upon solubility product equation and ion exchange isotherm, as well as Lange-Berg adsorption equation. The sol exchange capacity, found during modeling, explains the existence of  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}(\text{An})_{0,25}$  aqueous colloids and  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$  organosol. It has been shown that the sol exchange capacity is determined by the configuration of active centers upon the micelle surface.

*Keywords: iron (III) hydrolysis, sols, ion-exchange absorption, potential-forming ion absorption, ion-exchange centers, formation function, organosol, potentiometric titration, extraction, physicochemical modeling.*

**Golovanov Vladimir Ivanovich** – Doctor of Science (Chemistry), Professor, Head of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Голованов Владимир Иванович** – доктор химический наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

E-mail: vigchel@hotmail.ru

**Inyaev Igor Victorovich** – Senior Lecturer of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Иняев Игорь Викторович** – старший преподаватель кафедры аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

E-mail: inivhome@mail.ru