

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ АНИОНОВ АМОРФНЫМИ ОКСИГИДРОКСИДАМИ (ОБЗОР)

**С.И. Печенюк**

**Кратко изложены основные результаты систематического фундаментального исследования сорбции анионных комплексов платиновых металлов, хрома и железа и анионов-загрязнителей окружающей среды (арсенат, хромат, фосфат, оксалат) аморфными оксигидроксидами железа, циркония, алюминия и хрома. Представлены механизмы сорбции в свете современных воззрений на взаимодействие ионов с электрически заряженной поверхностью и образование поверхностных сорбционных комплексов.**

*Ключевые слова: сорбция, сорбционный комплекс, поверхностный заряд, изотерма сорбции, извлечение, механизм сорбции, точка нулевого заряда.*

Систематическое фундаментальное исследование сорбции анионов оксигидроксидами было начато в 1975 г. и продолжалось по 2012 г. включительно. В разные годы в этой работе принимали участие сотрудники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН): Л.Ф. Кузьмич, Е.И. Дементьева, А.Г. Касиков, Е.В. Калинкина, Т.Г. Кашулина, С.И. Матвеевко, В.В. Семушин, Ю.П. Семушина, Д.П. Домонов. На основе полученных данных были защищены кандидатские диссертации А.Г. Касиковым, Т.Г. Кашулиной, Е.В. Калинкиной и Ю.П. Семушиной и докторская диссертация автора.

Сорбционный метод концентрирования микрокомпонентов растворов и (или) очистка растворов от микропримесей позволяет обрабатывать большие объемы растворов без изменения их состава и внесения дополнительных загрязнений, в отличие от реагентных методов, а также экстракции. Поэтому сорбция, по-видимому, никогда не исчезнет из практики. Однако успешное применение сорбции требует правильного выбора сорбента и условий его применения, для чего необходимо знание механизма сорбционного процесса. Процессы же сорбции очень разнообразны и радикально различаются по своим механизмам (комплексобразовательная, ионообменная, электростатическая, гидролитическая и проч.).

Первыми объектами изучения из числа анионных сорбатов являлись комплексные анионы платиновых металлов. Имевшаяся на 1975 г. литература по концентрированию благородных металлов (БМ), например, обзоры [1–3] и ознакомление с состоянием производства на комбинате «Североникель» и «Норильский никель» показали, что имеется ряд многочисленных проблем в области извлечения БМ из различных технологических растворов, что создавало широкое поле деятельности для исследователей, владеющих одновременно техникой сорбционных исследований, работы с БМ и знаниями и навыками в области координационной химии. В качестве адсорбентов были выбраны оксигидраты металлов, или, как теперь принято называть, оксигидроксиды. Под оксигидроксидами подразумеваются труднорастворимые соединения типа  $MO_x(OH)_y$ . Выбор был обусловлен простотой синтеза, доступностью и дешевизной этих сорбентов, простотой их регенерации и извлечения из них ценных компонентов.

Из совокупности изученной литературы следовало, что в процессах сорбционного концентрирования БМ из водных растворов большую роль играет взаимодействие сорбируемых ионов или молекул с водой. В случае комплексных ионов сорбата это гидролиз с последующим депротонированием аквапроизводного, в случае простых ионов – присоединение гидроксидов или протонов [4, 5]. Это тесно связывает между собой теорию сорбции, координационную химию и кислотно-основные равновесия. Галогенидные и сульфатные комплексы платиновых металлов (ПМ) в качестве сорбатов были избраны, во-первых, в силу практической важности вопроса о их сорбционном извлечении из растворов, поскольку исследованиями С.А. Симановой и др. [6, 7] и

Н.М. Сеницына и др. [8, 9] было доказано, что именно эти формы присутствуют в технологических растворах медно-никелевого производства, которое в течение последних 50–70 лет является основным источником получения БМ. Во-вторых, они являются классическими объектами координационной теории, о составе, строении и свойствах которых имеются обширные сведения. В растворах ПМ являются микрокомпонентами; в то же время, их комплексы весьма устойчивы и инертны, что обуславливает устойчивость их состояния в растворе и усугубляет трудность их извлечения. Исходя из литературных данных о константах устойчивости комплексов и константах скорости аквакации (гидролиза) в растворах, которые весьма неполны, а также ряда косвенных данных, можно утверждать, что термодинамическая устойчивость комплексов-сорбатов уменьшается в последовательности I, а кинетическая инертность – в последовательности II.

I.  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \geq [\text{IrCl}_6]^{2-} > [\text{IrCl}_6]^{3-} \geq [\text{PtCl}_4]^{2-} \geq [\text{RhCl}_6]^{3-} > [\text{PdCl}_4]^{2-} > [\text{OsCl}_6]^{2-} > [\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] > [\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-} > [\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6\text{X}_3]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\text{OH H}_2\text{O}]^{3-}$ .

II.  $[\text{OsCl}_6]^{2-} > [\text{IrCl}_6]^{2-} \geq [\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{3-} > [\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6\text{X}_3] > [\text{PtCl}_4]^{2-} > [\text{RhCl}_6]^{3-} > [\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\text{OH H}_2\text{O}]^{3-} > [\text{PdCl}_4]^{2-} > [\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ,  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ .

Изучение литературы в начале исследования выявило две особенности сорбционных исследований тех лет. Во-первых, авторы их зачастую не обращали внимания на состав сорбатов, т. е. природу сорбируемых комплексов, хотя в зависимости от степени окисления центрального атома, реакции среды и концентрации лиганда эта природа сильно различается. Во-вторых, удивительно мало уделялось внимания кинетическому аспекту сорбции, что, как оказалось, для ПМ имеет первостепенное значение [10]. Поэтому само исследование сорбции было построено преимущественно как кинетическое. Основными экспериментальными данными служили кинетические кривые извлечения в координатах  $C_p$  или  $A = f(\tau)$  (рис. 1). В экспериментах использовали высокий ионный фон: хлорид и сульфат натрия и их смесь, с ионной силой 1–2 [11]. Условия изучения сорбции представлены в табл. 1.

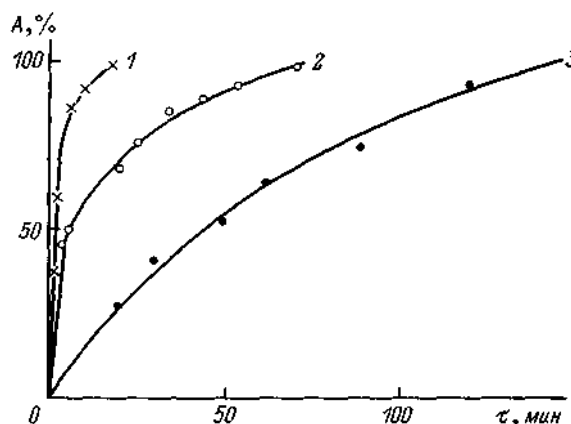


Рис. 1. Кинетические кривые гетерогенного гидролиза  $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$  на поверхности  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (30 °C). Ионный фон  $C$ , моль/л: 1 – 0,1 NaCl; 2 – 4,0 + 0,5 (NaCl +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); 3 – 4,0 NaCl

Таблица 1

Условия исследования гетерогенного гидролиза

Комплексы	Сорбенты	Температурный интервал, °C	Область pH, ед.	Концентрация сорбента, г/л
$[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , феррогели	3–50	2–4	1–40
$[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$				1–20
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , $[\text{OsCl}_6]^{2-}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{Dy}_2\text{O}_3$	20–70	3–10	5
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ феррогели	3–80		3–12
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ , $[\text{IrCl}_6]^{3-}$		20–80	5	
$[\text{PtX}_4]^{2-}$ (X = $\text{Br}^-$ , $\text{CNS}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NO}_2^-$ )	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$	40–80	4–5	5
$[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6\text{X}_3]$ (X = $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HSO}_4^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\text{OH H}_2\text{O}]^{3-}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , феррогели	40–75	3–5	5

Электролиты и область их концентраций: NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , 0,1–4,0 моль/л; концентрации комплекса:  $(1–10) \cdot 10^{-4}$  моль/л.

## Физическая химия

Изучение сорбции ПМ на оксигидратах было начато с использованием в качестве сорбентов сухих кристаллических оксидов РЗЭ. Это было в достаточной мере случайно потому, что в институте много занимались выделением РЗЭ из местного сырья. Были опробованы все индивидуальные оксиды РЗЭ, кроме скандия, прометия, тулия и лютеция, и установлено, что во всех случаях оксидов  $\text{Ln}^{3+}$  процесс идет аналогичным образом, поэтому большая часть экспериментов была выполнена затем на полтораоксидах иттрия, самария и иттербия. Оказалось, что для всех изученных комплексов ПМ процесс идет аналогичным образом, но сильно различается в отношении скорости. Скорость реакции для всех комплексов, кроме комплекса палладия, хорошо описывается уравнением I порядка по концентрации комплекса в растворе, поэтому процессы извлечения ПМ в дальнейшем характеризовали величиной наблюдаемой константы скорости  $K_n$ . В зависимости от природы ПМ величины  $K_n$  при одних и тех же температурах различаются на 4–5 порядков (табл. 2). Поэтому для разных комплексов-сорбатов для определения величин энергий активации использовали разные наборы температур в интервале 3–80 °С. Зависимость скорости процесса от природы РЗЭ иллюстрирует рис. 2.

Таблица 2

Зависимость констант скорости ( $K_n \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ) гетерогенного гидролиза хлорокомплексов платиновых металлов на поверхности оксигидратов РЗЭ от природы ионного фона

Комплексы	ОГ	Температура, °С	Ионный фон, моль/л				
			Без фона	0,1 $\text{NaClO}_4$	0,5 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,0 $\text{NaCl}$	1,0 + 0,5 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$
$[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	30	–	–	27,2	9,5	6,3
$[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	50	16,2	17,2	123	9,5	65,3
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$		40	–	–	10,5	1,9	6,2
$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	70	4,6	1,7	15,4	2,8	8,2
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$		80	9,1	7,0	1,2	4,7	8,5
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$		80	0,9	0,3	0,1	–	–
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	75	33,7	30	25	0,4	1,2

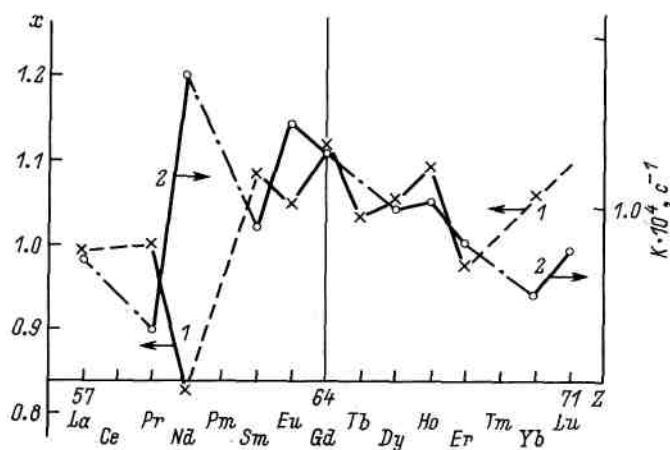


Рис. 2. Зависимость степени превращения  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (1) и константы скорости гетерогенного гидролиза  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  (2) ( $K \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$ ) на поверхности  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от атомного номера Ln.  $C_{\text{Ir}} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{Pt}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $n_{\text{Ln}_2\text{O}_3} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль; температура, °С: 1 – 50; 2 – 80;  $x$  – отношение степени превращения на поверхности  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  к степени превращения на поверхности  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; Z – атомный номер

Процесс сорбции на поверхности оксигидратов РЗЭ (и как потом оказалось, также феррогелей, осажденных щёлочью и  $\text{MCO}_3$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [10, 11] протекает следующим образом. Когда мы вносим навеску воздушно-сухого оксида в раствор (на примере взаимодействия с раствором фонового электролита, рис. 3), псевдоравновесие гидратации устанавливается не более чем за 10 мин при 25 °С для всех оксидов РЗЭ во всех используемых ионных средах. При более высоких температурах, естественно, скорее. Далее процесс удаления ПМ из раствора является самопроизвольно рН-статическим (рис. 4), т. е. 60–70 % ПМ удаляется при постоянном значении рН, и только потом начинается слабый рост рН (~ на 0,5 ед.). Величина остаточной концентрации близка к нулю при достаточно длительном контакте раствора и сорбента. Анализ фильтратов дисперсионной среды и сорбента с сорбированными ПМ показал, что все изученные хлоридные и сульфатные комплексы, кроме  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и отчасти  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , в результате взаимодействия с поверхностью к моменту  $A \approx 100$  % полностью разлагаются с отщеплением и переходом в раствор

всех координированных лигандов ( $100 \pm 3 \%$ , что соответствует точности определения хлорид- и сульфат-ионов). Процессы перехода лигандов в раствор и перехода ПМ на поверхность сорбента происходят одновременно. В случае хлоридной и сульфатно-хлоридной сред приходится ограничиться анализом твердой фазы. Pt (IV) и Rh (III) удерживают в фазе сорбента 2 и 1, соответственно, иона хлора. Аналогично происходит процесс сорбции ПМ на карбонатах щелочноземельных металлов. Белые и бледно окрашенные оксиды РЗЭ и карбонаты II группы приобретают за счет осаждения ПМ характерную окраску, для рутения – зеленовато-серую, для родия и Pt (IV) – желтую, для палладия – коричневую, для осмия и Pt (II) – серую (черную), для Ir (IV) – фиолетовую. Осажденные фазы ПМ аморфны, электронографический и ИК-спектроскопический методы регистрируют только сорбент. Электронные микрофотографии показывают, что осажденная фаза располагается на поверхности сорбента в виде островков или корки. Растворы, полученные взаимодействием хлорной кислоты и сорбента с осажденной фазой ПМ, показывают электронные спектры поглощения, характерные для аквагидроксиополикатионов ПМ. Ионный обмен подтверждает, что ПМ в этих растворах находится в катионной форме. Совокупность полученных результатов анализа осажденных форм ПМ показывает, что сорбция комплексов ПМ на оксигидратах РЗЭ,  $\text{MCO}_3$  и феррогелей (в присутствии ионного фона с ионной силой  $\geq 0,1$ ) сопровождается их гидролитическим расщеплением с полным высвобождением лигандов и переходом их в раствор и осаждением ПМ на поверхности оксигидратов в виде полимерных гидроксидов. Гидролиз комплексов при этом идет значительно быстрее и более глубоко, чем в растворе. По совокупности этих признаков мы стали именовать вышеописанный процесс **гетерогенным гидролизом** в отличие от **гомогенного**, т. е. происходящего в растворе. Процессы гетерогенного гидролиза имеют величины энергий активации, характерные для химической реакции – 60–120 кДж/моль, причем  $E_a$  тем больше, чем больше константа устойчивости комплекса. Наиболее высокое значение  $E_a$  наблюдается для комплексов иридия. Скорость процесса уменьшается с увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе (избытка лиганда) и возрастает с увеличением концентрации сульфат-ионов, согласно уравнению:  $K_n = a \pm b [L]$  без существенных изменений  $E_a$ .

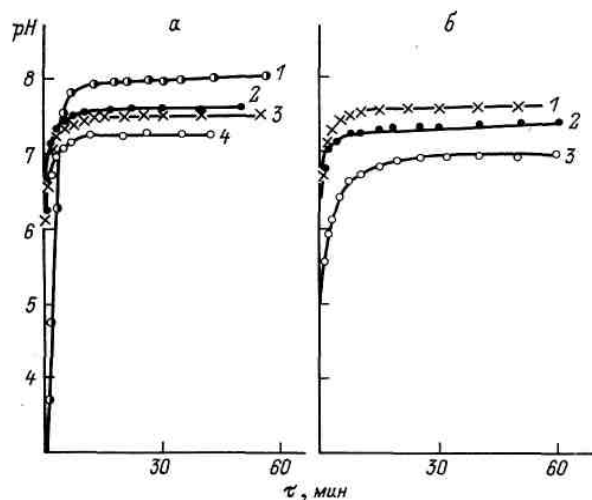


Рис. 3. Установление равновесия гидратации при контакте воздушно-сухих оксидов РЗЭ с раствором электролита при 25 °С: а –  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; электролит (1,0 моль/л): 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $\text{NaNO}_3$ ; 3 –  $\text{NaCl}$ ; 4 –  $\text{NaClO}_4$ ; б – в растворе 1,0 моль/л  $\text{NaNO}_3$ : 1 –  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

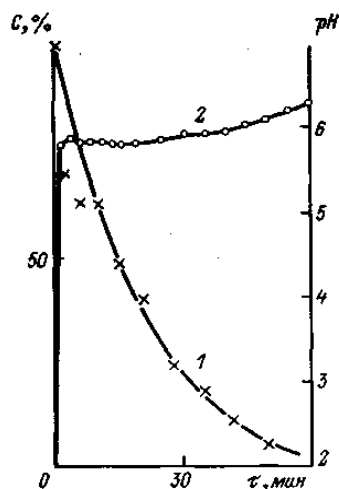


Рис. 4. Синхронные измерения остаточной концентрации  $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$  (1) и pH (2) при гетерогенном гидролизе в растворе 1,0 моль/л  $\text{NaCl}$  ( $C_{\text{Ru}}=5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на поверхности  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 30 °С

Извлечение ПМ из раствора оксидами РЗЭ вполне пригодно для практических целей, если раствор не содержит больших количеств цветных металлов и железа (ЦМ). Так, в 1984 г. нами успешно были проведены полупромышленные испытания извлечения платины техническим оксидным концентратом РЗЭ из растворов перхлората натрия (электролитическое производство перхлората).

Оксиды РЗЭ создают в растворе pH около 6–7, поэтому использование их в растворах ЦМ приводит к сильному осаждению гидроксидов ЦМ. Кроме того, оксиды РЗЭ дороги. Более при-

влекательным сорбентом является оксигидрат Fe (III), которое к тому же является естественным спутником ПМ в рудах. Оксигидрат Fe (III) выделяется в процессе очистки анолита при производстве никеля и меди и самопроизвольно концентрирует в себе большую часть растворенных при электролизе черного никеля (меди) ПМ.

Оксигидрат Fe (III) использовали в 2 вариантах: применяя в качестве осадителя NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и различные pH осаждения в интервале 4–11. Гетерогенный гидролиз на поверхности феррогелей протекает только в присутствии фонового электролита (хлорид, сульфат, нитрат, перхлорат натрия) с ионной силой не менее 0,1, в отличие от оксидов РЗЭ. При ионной силе, создаваемой самими комплексами, т. е. близкой к 0, комплексы ПМ очень быстро (в течение нескольких минут) сорбируются при комнатной температуре. Сорбированное вещество включает несколько форм: исходный комплекс и частично аквакомплексы его производные, например, для Pt (IV) – [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [PtCl<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, [PtCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> и т. д.

Гетерогенный гидролиз на поверхности феррогелей сохраняет те же закономерности, что и на оксидах РЗЭ, но с некоторыми особенностями.

Наиболее общими чертами реакций гетерогенного гидролиза (ГГ) являются следующие:

1. Хорошее соответствие скорости процесса уравнению первого (псевдопервого) порядка для всех комплексов, кроме палладия и осмия.

2. Довольно низкая скорость процесса:  $K_n = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  в интервале температур 3–80 °С. Величины  $K_n$  и  $E_a$  в системах с оксидами РЗЭ, феррогелями и карбонатами II группы очень близки, существенное ускорение процесса наблюдается только для [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> на феррогелях.

3. Ярко выраженная температурная зависимость скорости, которая показывает, что скорость определяющей стадией процесса является химическая реакция.

4. Возможность аффинных преобразований кинетических кривых для различных величин параметров процесса (температура, концентрация ионного фона), что указывает на сохранение последовательности элементарных актов, т. е. на неизменность механизма процесса при изменении этих параметров.

5. Зависимость величины константы скорости  $K_n = a \pm b [L]$ ; в системах с оксидами РЗЭ знак «←» соответствует  $L = \text{Cl}^-$ , знак «+» –  $L = \text{SO}_4^{2-}$ , для феррогелей – наоборот.

6. Во всех случаях гетерогенный гидролиз происходит в условиях постоянного содержания кислоты и основания в системе. При добавлении сорбента к раствору сорбата имеет место первоначальный скачок pH, после чего на оксидах РЗЭ, МСО<sub>3</sub> и ОН-феррогелях процесс происходит в самопроизвольном pH-статическом режиме.

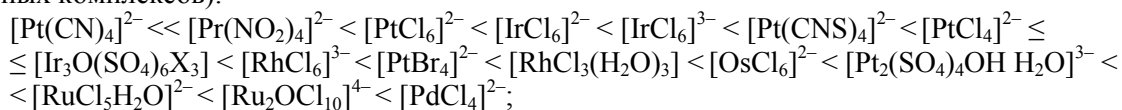
7. Концентрации сорбента и сорбата относительно слабо влияют на скорость процесса.

8. Все зависимости ГГ сохраняются для феррогелей (и как потом оказалось, для гелей оксигидратов других металлов) при обязательном условии наличия фонового электролита с ионной силой не менее 0,1; в противном случае на гелях ОГ происходит быстрая электростатическая сорбция с сохранением состава сорбата.

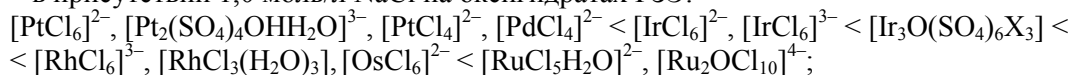
9. Скорость ГГ на феррогелях зависит, кроме вышеперечисленных факторов, от pH осаждения (pH<sub>ос</sub>), природы исходной соли и природы осадителя (щелочь и сода). Это означает, как будет показано дальше, что скорость ГГ зависит от знака и плотности поверхностного заряда, структуры поверхности геля и суммарного содержания кислоты и основания в системе. Поскольку гидрогели металлов являются неравновесными, термодинамически неустойчивыми образованиями, продолжительность их жизни должна сильно сказываться на их свойствах. В дальнейшем было проведено исследование влияния старения гидрогелей на их сорбционные свойства.

10. Скорость ГГ зависит от природы комплекса-сорбата для одного и того же сорбента следующим образом:

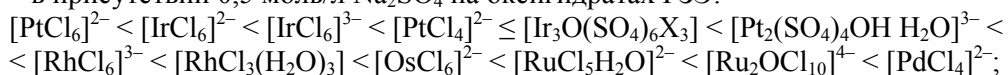
– в отсутствие ионного фона на оксигидратах РЗЭ, полный кинетический ряд (для всех изученных комплексов):



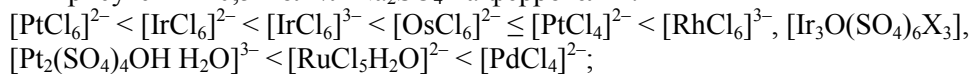
– в присутствии 1,0 моль/л NaCl на оксигидратах РЗЭ:



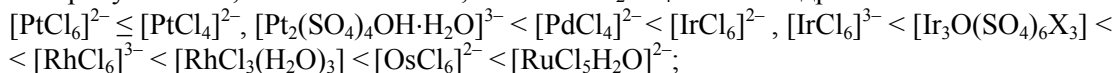
– в присутствии 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на оксигидратах РЗЭ:



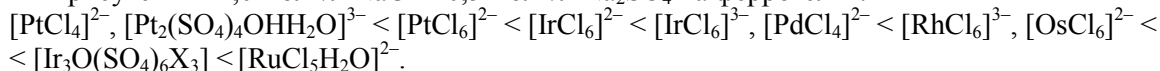
– в присутствии 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на феррогелях:



– в присутствии 1,0 моль/л  $\text{NaCl}$  + 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на оксигидратах РЗЭ:



– в присутствии 1,0 моль/л  $\text{NaCl}$  + 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на феррогелях:



Ряды зависимости  $E_a$  от природы комплекса являются, за малыми исключениями, обратными рядам зависимости скорости. Гетерогенный гидролиз не является окислительно-восстановительной реакцией, и только для комплексов иридия и рутения он сопровождается окислительно-восстановительными превращениями III  $\leftrightarrow$  IV, которые происходят и в растворах при изменении кислотности среды.

Закономерности, полученные для ГГ на оксигидратах РЗЭ,  $\text{MCO}_3$  и феррогелях, хорошо совпадают друг с другом, и это показывает, во-первых, что скорость ГГ в большой степени определяется природой комплекса, и во-вторых, что между этими сорбентами, несмотря на их химическое различие, существует значительное сходство, связанное, по-видимому, со свойствами поверхности.

Поскольку скорость ГГ разных комплексов различается на несколько порядков, ясно, что путем ГГ можно разделять смеси ПМ. Так, при комнатной температуре можно выделить из смеси рутений. Подняв температуру раствора на 10–20 °С, выделить затем осмий и родий. Подняв температуру до 80 °С, на оксигидратах РЗЭ можно выделить иридий, после чего в растворе останутся только платина и палладий.

Феноменологическое описание сорбции анионных комплексов ПМ, механизм гетерогенного гидролиза, анализ литературных данных и, частично, изучение взаимодействия оксигидратов с растворами электролитов описано в монографии автора [10]. Последнее направление было продолжено после публикации монографии.

Анализ литературных данных показал, что для объяснения влияния фоновых электролитов на процесс ГГ необходимо воспользоваться представлением о заряженной поверхности оксигидрата на границе раздела оксигидрат – водный раствор [12–15]. Это представление уже в 80-х гг. прошлого века широко использовалось в зарубежной литературе, тогда как в отечественной литературе по вопросам сорбции существование двойного электрического слоя (ДЭС) на указанной границе раздела практически совсем игнорировали. В моделях, учитывающих наличие ДЭС, поверхность сорбента в контакте с раствором электролита рассматривают аналогично поверхности электрода в контакте с раствором в электрохимии и применяют соответствующее понятие о потенциалоопределяющих ионах. Для оксигидратов такими ионами являются  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и  $\text{OH}^-$ . Распределение этих ионов между твердой фазой и раствором создает поверхностный заряд сорбента и разность потенциалов в ДЭС. В случае порошкообразных оксигидратов или гелей разность потенциалов измерить, по-видимому, невозможно, но легко определить экспериментально поверхностный заряд (методом потенциометрического титрования).

Чтобы отличить специфическую сорбцию ионов (не кулоновскую) от неспецифической, пользуются представлением о точке нулевого заряда (ТНЗ), которое отделилось от понятия изоэлектрической точки (ИЭТ) только около 1970 г. [16, 17]. Нулевым раствором в электрохимии называют раствор, в равновесии с которым данный электрод имеет нулевой потенциал. Авторы работ по адсорбции [12–17] подразумевают под рН<sub>тнз</sub> рН нулевого раствора. Величины рН<sub>тнз</sub> в настоящее время входят в число характеристик сорбента, обязательно приводимых во всех работах мирового уровня по сорбции наряду с величиной удельной поверхности.

Доказано, что при отсутствии специфической сорбции ионов электролита рН<sub>тнз</sub> не зависит от его концентрации, а при наличии – зависит. Кривые зависимости заряда от рН пересекаются в точке, которая и является рН<sub>тнз</sub> (рис. 5). Влияние кристаллической структуры на поверхностный

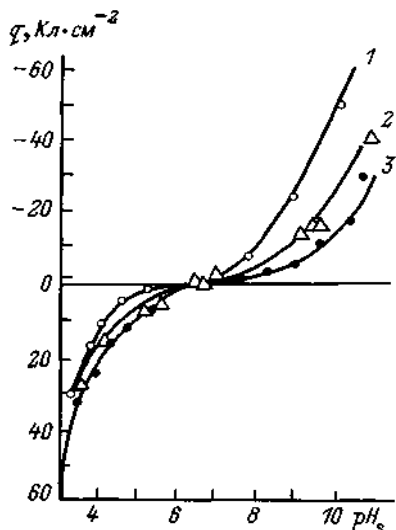


Рис. 5. Зависимость поверхностного заряда  $q$  магнетита  $Fe_3O_4$  от pH раствора. Электролит –  $KNO_3$ , концентрация, моль/л: 1 – 1,0; 2 – 0,1; 3 – 0,01

заряд,  $pH_{тнз}$  и  $pH_{изт}$  очень велико, поэтому очень важен способ и условия получения образца. В зависимости от этих факторов величины  $pH_{тнз}$  для образца одного и того же химического состава могут различаться до 2–3 ед. Строго специфически сорбируются только очень малые количества ионов. При концентрации электролита около 0,001 моль/л все адсорбционные центры уже заняты. Изотермы сорбции специфически сорбируемых ионов не ленгмюровские, а «высокого сродства» [18], части которых, однако, описываются уравнением Ленгмюра. Специфически сорбируются двух- и трехзарядные катионы и анионы, катион лития и фторид-ион, неспецифически – однозарядные катионы и анионы. В растворах неспецифически сорбируемых электролитов  $pH_{тнз} = pH_{изт}$ . Считают, что специфическая сорбция происходит на центрах  $-OH$ ,  $-OH_2$  и  $-OH_2^+$ , и связана с перераспределением протонов.  **$pH_{тнз}$  является характеристикой, которая делает условно эквивалентными в отношении основности самые различные вещества и позволяет сравнивать их кислотно-основные свойства.**

Координационно-химическая теория адсорбции на оксидной поверхности основана на предположении, что на этой поверхности в контакте с водяными парами или жидкой водой диссоциативно сорбируются молекулы воды, в результате чего поверхность покрывается слоем гидроксильных групп: 2–10  $OH/nm^2$  [14, 19]. Эти  $OH$ -группы участвуют в протолитических реакциях с компонентами раствора; они энергетически неоднородны. Реакции описываются соответствующими уравнениями и константами равновесия протолитических реакций. При  $pH$  растворов, не равных  $pH_{тнз}$ , происходит перезарядка поверхности: при  $pH > pH_{тнз}$  поверхность заряжена отрицательно и наоборот. При отсутствии строго специфической сорбции катионы сорбируются на «-»-поверхности, анионы – на «+».

Мы исследовали взаимодействие оксидов РЗЭ и феррогелей с растворами электролитов методом точки нулевого заряда [16, 20–22]. Установили, что хлорид-, перхлорат- и нитрат-ионы неспецифически сорбируются на оксидах РЗЭ и феррогелях, а сульфат-ионы – специфически (рис. 6, 7 и табл. 3). При увеличении концентрации  $Na_2SO_4$  от 0,01 до 1,0 моль/л  $pH_{тнз}$  оксигидратов РЗЭ увеличивается на 1,0–1,5 ед., что увеличивает положительный заряд поверхности и ее основные свойства, с чем мы связываем увеличение скорости ГГ на оксигидратах РЗЭ в сульфатной среде [20].

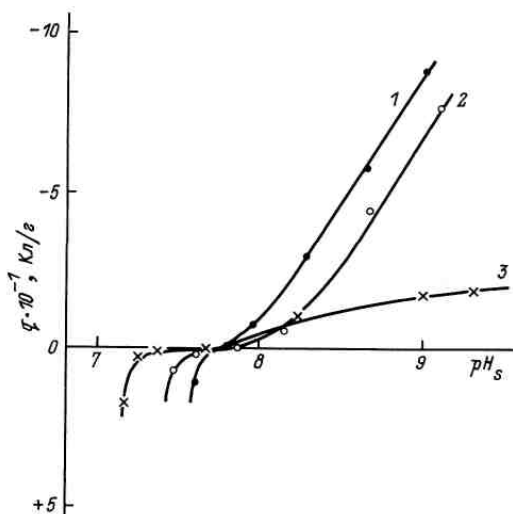


Рис. 6. Сорбция  $H_3O^+$  и  $OH^-$  на  $Y_2O_3 \cdot nH_2O$  в растворе  $KNO_3$ .  $C_{KNO_3}$ , моль/л: 1 – 1,0; 2 – 0,1; 3 – 0,01 (25 °С);  $q$  – заряд;  $pH_s$  – pH суспензии

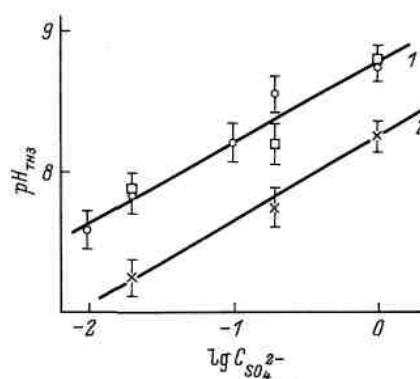


Рис. 7.  $pH_{тнз}$  как функция  $lg C(SO_4^{2-})$  (25 °С); 1 –  $Y_2O_3$  (○),  $Sm_2O_3$  (□); 2 –  $Yb_2O_3$

Таблица 3

рНтнз оксигидратов РЗЭ

Электролит	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NaClO <sub>4</sub>	7,45±0,15	–	–
NaCl	7,60±0,10	7,45±0,15	7,15±0,15
KNO <sub>3</sub>	7,80±0,10	7,80±0,10	7,20±0,15
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г-ЭКВ/л			
0,01	7,60±0,15	–	–
0,02	7,85±0,15	7,90±0,20	7,25±0,15
0,1	8,20±0,15	–	–
0,2	8,55±0,15	8,20±0,15	7,75±0,15
1,0	8,75±0,10	8,80±0,10	8,25±0,15

С феррогелями (аморфными оксигидратами железа (III)) дело обстоит гораздо сложнее (рис. 8 и табл. 4) [21, 22]. Оказалось, что рНтнз феррогелей, не прошедших стадии высушивания, всегда зависят от концентрации электролита, состоит ли он из специфически или неспецифически сорбируемых ионов. Затем, величины рНтнз зависят от рН<sub>оc</sub> феррогелей. При равных условиях (одинаковых рН<sub>оc</sub> и концентрациях электролита) рНтнз следующим образом зависит от природы аниона электролита: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, причём, значение рНтнз возрастает с увеличением C<sub>эл</sub>. Наконец, рНтнз зависит также от природы исходной соли для получения феррогелей: для феррогелей, полученных из сульфата железа (III), рНтнз на 0,5–1,5 ед. ниже, чем для полученных из хлорида и нитрата, которые очень сходны. Последнее мы объяснили тем, что степень замещения сульфат-ионов на гидроксил при одинаковых рН ниже, чем для хлорид- и нитрат-ионов.

Что же до зависимости рНтнз от концентрации любого из использованных электролитов, мы пришли к следующему выводу. Поскольку при различных рН<sub>оc</sub> степень замещения анионов соли на гидроксилы различна [45], мы получаем при этом уже электрически заряженные фазы: когда рН<sub>оc</sub> < рНтнз, поверхность заряжена положительно, и наоборот, при рН<sub>оc</sub> > рНтнз, поверхность содержит избыточные, сорбированные ОН-группы. При внесении образцов в раствор электролита происходит перераспределение протонов и (или) ОН-групп между гелем и раствором. Однако и для гелей должна быть истинная ТНЗ, что мы и показали в дальнейшем [24]. Для всех образцов с рН<sub>оc</sub> ниже этой точки увеличение C<sub>эл</sub> приводит к снижению поверхностного заряда, что и приводит к замедлению ГГ.

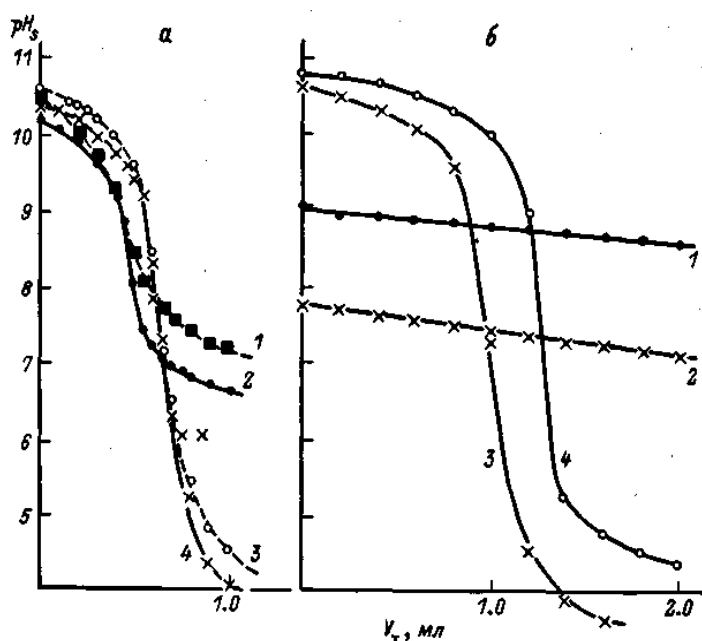


Рис. 8. Потенциметрическое титрование Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (а) и феррогеля Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/NaOH, рН<sub>оc</sub>=7,5, для определения рНтнз; электролит, моль/л: а – 0,1 NaCl (1, 4), 0,1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (2, 3); б – 0,5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1, 4), 1,0 KNO<sub>3</sub> (2, 3); а (1, 2), б (1, 2) – титрование суспензии; а (3, 4), б (3, 4) – титрование электролита (холостой опыт), V<sub>т</sub> – объем титранта (кислота), мл



Результаты определения рНтнз феррогелей, полученных действием NaOH на растворы Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (I), FeCl<sub>3</sub> (II) и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (III), методом потенциометрического титрования

Элек- тролит	Концентра- ция, моль/л	рНтнз при рН <sub>ос</sub>								
		6,0		7,5			9,0			
		I	II	I	II	III	I	II	III	
NaCl	1,0	6,30	6,27	7,48	7,72	6,16	8,84	8,76	8,24	
	0,1	–	5,47	–	7,28	–	–	9,12	–	
	0,01	–	4,48	–	6,32	–	–	9,73	9,26	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	7,53	7,52	8,72	8,35	7,31	9,38	9,13	8,89	
	0,05	–	7,10	8,32	8,21	–	–	9,46	–	
	0,005	–	6,71	7,82	7,82	6,69	9,71	9,87	8,90	
NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0+0,5	–	7,02	–	8,32	–	–	8,96	8,57	
	0,10+0,05	7,34	7,26	8,13	8,12	–	9,40	9,30	8,76	
	0,001+0,005	–	6,80	–	7,84	–	–	9,64	–	
NaClO <sub>4</sub>	1,0	5,54	5,54	6,88	6,85	–	8,94	8,35	–	
	0,01	4,48	4,17	5,85	5,76	5,85	9,22	9,82	–	
KNO <sub>3</sub>	1,0	6,08	–	7,44	7,51	–	8,82	8,79	–	
	0,01	–	–	6,23	6,23	6,53	9,94	9,25	8,36	

Основываясь на полученных данных, мы могли утверждать, что взаимосвязь скорости ГГ с состоянием поверхности ОГ свидетельствует о том, что процесс ГГ локализован на поверхности ОГ, что и обеспечивает существование рН-статического режима. Эксперименты по изучению влияния соотношения  $C_{\text{сорбат}}/C_{\text{сорбент}}$  на скорость ГГ показали, что скорость ГГ лимитируется как числом реакционноспособных частиц комплекса, так и числом активных сорбционных центров (СЦ) поверхности. Рассмотрение кинетических кривых показывает, что: 1) имеющиеся сорбционные центры используются не мгновенно, а постепенно; 2) увеличение  $C_{\text{сорбент}}$  при  $C_{\text{сорбат}} = \text{const}$  сопровождается уменьшением относительного количества использованных СЦ за один и тот же промежуток времени; 3) увеличение  $C_{\text{сорбат}}$  при  $C_{\text{сорбент}} = \text{const}$  сопровождается увеличением относительного числа использованных СЦ. Это свидетельствует, что скорость ГГ в значительной степени определяется количеством реакционно-способных частиц сорбата, причем эти последние не являются исходными анионами. Следовательно, речь идет именно об образовании интермедиата на поверхности твердой или гелевой фазы сорбента. Только при низких  $C_{\text{сорбент}}$  недостаток СЦ начинает лимитировать скорость ГГ. Увеличение массы сорбента никогда не приводит к мгновенному осаждению сорбата, если только это не характерно для самого комплекса, например,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в среде перхлората натрия. Изотермы сорбции комплексов ПМ на оксигидратах РЗЭ и железа принадлежат к типу «высокого сродства», величины  $A$  не зависят от температуры.

Полученные экспериментальные данные послужили основой для построения модели механизма ГГ. При этом надлежало ответить на 3 вопроса: 1) почему устойчивые и инертные комплексы в ходе реакции распадаются с отщеплением всех или почти всех координированных лигандов на границе раздела раствор-оксигидрат, хотя процесс происходит при одном и том же рН, слишком низком для выделения гидроксида центрального иона; 2) почему этот процесс происходит с измеримой скоростью и значительно быстрее, чем процесс гомогенного гидролиза, но медленнее, чем осаждение гидроксида при нужном рН; 3) почему скорость ГГ возрастает при частичной замене координированных лигандов на воду, тогда как при гомогенном гидролизе имеет место обратное?

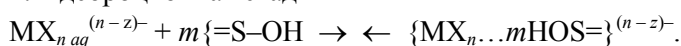
В отсутствии влияния электролита кинетический ряд ГГ соответствует ряду термодинамической устойчивости комплексов (несмотря на установившееся среди специалистов по координационной химии убеждение, что термодинамические свойства комплекса не связаны с кинетикой его реакций). Природа продуктов свидетельствует о том, что в процессе есть стадия кислотно-основного характера. Рассмотрение всех возможных вариантов механизма с учетом экспериментальных данных по кинетике гомогенного гидролиза привело нас к следующей модели ГГ. На поверхность сорбента-оксигидрата из раствора перемещается доминирующая в растворе форма комплекса (т. е. исходная). На основании величин энергии активации ГГ относится к кинетиче-

ской области макрокинетики, но по этой же причине адсорбционная стадия не может быть скоростьюопределяющей. На поверхности локализована скоростьюопределяющая стадия – акватация сорбированного комплекса и последующая стадия превращения аквакомплекса в гидроксид. Ускорение акватации комплекса в сорбированном состоянии можно объяснить искажением координационного полиэдра под влиянием поверхности оксигидрата и искажением молекулярных орбиталей по модели, например, транс-влияния.

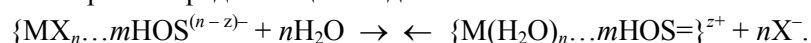
Чувствительность скорости ГГ к концентрации хлорид-ионов (лиганда) коррелирует с кинетической лабильностью комплексов; для наиболее лабильного  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  это влияние проявляется в наибольшей степени. Когда большая кинетическая лабильность комплекса сочетается с относительно невысокой термодинамической устойчивостью, скорость ГГ особенно велика (рутений, палладий). При этом соотношение скоростей при гомо- и гетерогенном гидролизе для комплексов разных ПМ примерно одинаково. Псевдопервый порядок скорости реакции ГГ говорит о том, что существует только одна реакционноспособная форма, в которую превращаются все остальные (промежуточные и побочные). Если считать, что реакционноспособная форма образуется путем замещения лигандов на воду, понятно, почему частично акватированные формы ( $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ ) реагируют быстрее, чем исходные ( $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9]^{10-}$ ).

### Схема механизма гетерогенного гидролиза

#### 1. Адсорбционная стадия



#### 2. Скоростьюопределяющая стадия



#### 3. Стадия фиксации продуктов



Процесс ГГ по природе не окислительно-восстановительный и не каталитический. Предложенная модель механизма позволяет объяснить подавляющее большинство фактов и закономерностей ГГ.

**Определение ГГ:** многостадийный гетерогенный процесс в высокодисперсной системе, скоростьюопределяющей стадией которого является реакция замещения лигандов на воду, происходящая в момент нахождения обратимо сорбированного комплекса на поверхности дисперсной фазы сорбента-оксигидрата, скорость которой значительно (на несколько порядков) превышает скорость соответствующей реакции замещения в растворе.

Особенности систем, состоящих из твердых фаз с непостоянной величиной поверхности и компонентов раствора переменного состава, описаны в работе [23]. ГГ представляет собой особое физико-химическое явление. Коренное отличие ГГ от других сорбционных процессов состоит в том, что сорбат не закрепляется на поверхности в виде исходного соединения, как при ионном обмене или физической сорбции. Случаи сорбции, наблюдавшиеся Н.М. Синицыным и С.А. Симановой, например, [24, 25], представляют собой ГГ с очень медленной второй стадией.

Как известно, высокими сорбционными свойствами обладают не только аморфные оксигидроксида железа (III), но также оксигидроксида Ti (IV), Zr (IV), Al (III), Cr (III) и др. Естественно возникал вопрос: присущи ли закономерности, найденные нами для феррогеля, для аморфных оксигидроксида других металлов?

Исследования феррогелей привели нас к убеждению, что для всех металлов, образующих труднорастворимые оксигидроксида, могут быть получены их гели с заданными сорбционными свойствами, в числе которых будет способность к ГГ. Исходя из этого, было проведено сравнительное изучение сорбционных свойств ОГ ряда металлов с целью создания теоретической модели для прогнозирования условий извлечения металлов-комплексообразователей из комплексообразующих сред ОГ-сорбентами [26–36].

Для ОГ Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), In (III), Cr (III), Al (III), Sm (III), Co (II), Zn (II) были изучены химические составы ОГ (гидро- и ксерогелей) методами капельного титрования и химического анализа образцов, их кислотно-основные свойства методом точки нулевого заряда и их сорбционная активность в реакциях гетерогенного гидролиза (индикаторные реакции ГГ  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ). Целью этой части работы было: установить взаимосвязь между фундаментальными свойствами катионов, образующих ОГ (табл. 5), и сорбционными (поверхностными) свойствами ОГ.

Фундаментальные характеристики катионов ОГ

Катион	Кристаллохимические радиусы по Бокио и Белову, Å	Ионный потенциал, $z/r$	Электронная структура
Fe (III)	0,67	4,48	$3d^5$
In (III)	0,92	3,26	$4d^{10}$
Sm (III)	0,97	3,09	$5d^{10}$
Sn (IV)	0,67	5,97	$4d^{10}$
Co (II)	0,78	2,56	$3d^7$
Zn (II)	0,83	2,41	$3d^{10}$
Ti (IV)	0,64	6,25	$3p^6$
Zr (IV)	0,82	4,88	$4p^6$
Cr (III)	0,64	4,69	$3d^3$
Al (III)	0,57	5,26	$2p^6$

Все изученные нами случаи образования ОГ металлов при нейтрализации раствора соли металла щелочью разделяются на 2 типа. Первому типу соответствует резкий излом кривой титрования при величине отношения  $OH/M$ , далекой от точки эквивалентности, с последующим медленным ростом величины этого отношения при одновременном резком росте pH суспензии. К этому типу относятся Ti (IV), Zr (IV), Cr (III), Al (III). Второму типу отвечает резкий излом кривой титрования при  $OH/Me$ , близком к точке эквивалентности, с последующим очень медленным ростом этого соотношения (Fe (III), In (III), Sm (III), Sn (IV), Co (II), Zn (II)).

ОГ хрома, самария, алюминия и цинка практически во всем используемом интервале pH осаждения удерживают в своем составе остаточные анионы исходной соли, не удаляемые трехкратной отмывкой (от 1 до 0,3 X/Me), содержание которых уменьшается с увеличением  $pH_{oc}$  и является максимальным для ОГ алюминия. Некоторое количество остаточных анионов при  $pH_{oc}$  4–6 наблюдается у ОГ железа и циркония. При  $pH_{oc}$  7–9 осаждается  $ZnOHCl$ .

Гелеобразные ОГ, полученные по нашей стандартной методике (выдержка в течение ~5 мин при  $pH_{oc}$  и трехкратная отмывка при центрифугировании с 2000 об/мин), содержат 60–130 моль  $H_2O$ /моль ОГ. Для ОГ титана, циркония и хрома наблюдается некоторая склонность к оксоляции прямо в процессе осаждения с образованием  $MeO_x(OH)_y$ , где  $x$  не превышает 0,4 (у титана). ОГ железа, индия, олова склонны при высоких  $pH_{oc}$  (10–13) удерживать NaOH: 0,1 у Fe, 0,25 у In, 0,4 у Sn (моль/моль). При высушивании гидрогелей при комнатной температуре над кристаллической щелочью у всех ОГ, кроме ОГ индия, алюминия и самария, оксоляция возрастает:  $x$  увеличивается до 1–1,6, а  $y$  уменьшается до 0,8–1,6, максимальная величина  $x = 1,6$  у ОГ олова. ОГ цинка превращается в этих условиях в кристаллический ZnO.

Исследование высушенных указанным способом ОГ методом РДА показало, что ксерогели титана, циркония, хрома рентгеноаморфны, ОГ железа слабо кристаллизован по типу  $Fe(OH)_3$ , ОГ индия, самария и кобальта кристаллизованы довольно отчетливо [35, 36].

Для изученных систем подтвердилось то, что было установлено для феррогелей: 1) значение  $pH_{тнз}$ , определяемое по методу Паркса, для всех изученных ОГ, кроме ОГ Co (II), зависит от концентрации фонового электролита и 2) кривые зависимости  $pH_{тнз}$  от  $pH_{oc}$  при разных концентрациях электролита пересекаются в одной точке, которую мы считаем истинной точкой нулевого заряда и которая в зарубежной литературе называется точкой нулевого солевого эффекта (ТНСЭ) [37].

Эти величины различаются для одного и того же металла в зависимости от природы исходной соли и ионной среды (рис. 9). Истинный  $pH_{тнз}$  является характеристикой кислотно-основных свойств гидрогеля ОГ.

Следует уделить внимание вопросу о **воспроизводимости** данных о составе и поверхностных свойствах гидрогелей ОГ и **стабильности** этих свойств. Вопреки широко распространенному убеждению в том, что гидрогели ОГ нестабильны и поэтому их свойства плохо воспроизводимы, мы утверждаем и доказали это экспериментально, что при соблюдении воспроизводимых условий осаждения геля, т. е. исходной концентрации прекурсора и щелочи, температуры, разбавления и продолжительности осаждения и отмывки и точного выдерживания величины  $pH_{oc}$

наблюдается очень хорошая воспроизводимость вышеуказанных свойств ОГ. Более того, для всех рассмотренных гидрогелей ОГ при соблюдении вышеописанных условий получения наблюдаются **длительные периоды метастабильности**, в течение которых их состав, поверхностные и сорбционные свойства не изменяются. Продолжительность периодов метастабильности составляет от нескольких суток до нескольких месяцев, что предоставляет полную возможность как изучать, так и использовать свойства гелеобразных ОГ так же свободно, как свойства термодинамически стабильных систем.

Величины  $pH_{Тнз}$  по Парксу для гидрогелей ОГ линейно зависят от концентрации электролита и могут быть определены по графику для любой концентрации в пределах 0,001 до 1–2 моль/л. Нами определены величины истинных  $pH_{Тнз}$  в среде хлорида и сульфата натрия (табл. 6).

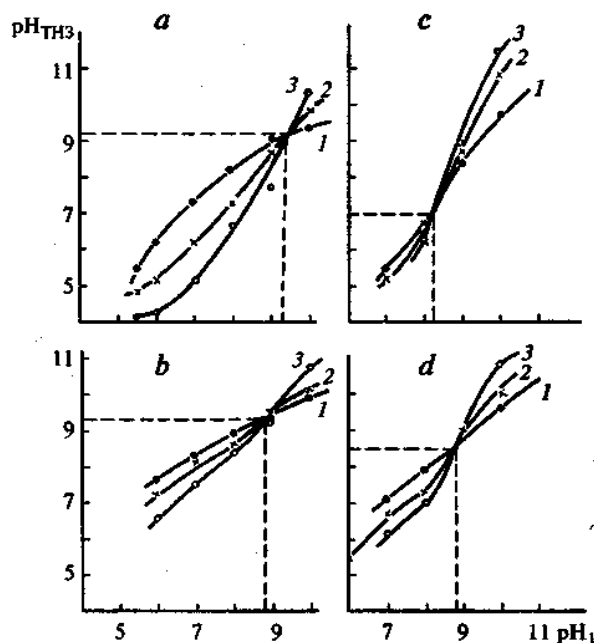


Рис. 9. Зависимости  $pH_{Тнз}$  от  $pH_1$ . Гели: нитратные (а, б), сульфатные (с, d); фоновый электролит: NaCl (а, с),  $Na_2SO_4$  (б, d); концентрации фонового электролита, моль/л: 1,0 или 0,5 (1); 0,1 или 0,05 (2); 0,01 или 0,005 (3)

Таблица 6

Величины истинных  $pH_{Тнз}$  гидрогелей ОГ металлов

pH	Электролит	Прекурсор							
		FeCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	SnCl <sub>4</sub>
$pH_{oc}$	NaCl	8,1	4,5	9,4	8,4	9,2	10,0	7,0	4,0
$pH_{Тнз}$		8,1	4,5	9,2	7,9	9,3	10,2	7,6	4,1
$pH_{oc}$	$Na_2SO_4$	7,95	–	8,8	9,1	9,2	10,0	–	4,0
$pH_{Тнз}$		8,6	–	9,3	9,1	9,2	10,0	–	4,1

Поскольку скорость ГГ хлорокомплексов ПМ очень хорошо характеризует сорбционные свойства ОГ, мы использовали в качестве индикаторных реакций реакции ГГ комплексов  $[IrCl_6]^{2-}$ ,  $[RhCl_6]^{3-}$  и  $[PtCl_4]^{2-}$ , которые отличаются наилучшей воспроизводимостью и высокими энергиями активации. Здесь оказалось возможным также учесть влияние геометрической конфигурации комплекса на процесс ГГ.

Найдено, что скорости ГГ одного и того же комплекса на разных ОГ сильно различаются, а величины  $E_a$  остаются постоянными. Разница между  $E_a$  ГГ для октаэдрических комплексов  $[IrCl_6]^{2-}$  и  $[RhCl_6]^{3-}$  и плоскокватратного  $[PtCl_4]^{2-}$  значительно превышает ту же разницу для гомогенного гидролиза (20–50 кДж/моль против 10). Этот факт с очевидностью указывает, что ГГ комплексов разной геометрической конфигурации идет по различным механизмам определяющей стадии (СОС). Поскольку СОС ГГ является реакция замещения СГ на  $H_2O$ , есть основания думать, что для октаэдрических комплексов сохраняется диссоциативный, а для плоскокватратных – ассоциативный характер замещения, как в растворе. Если при сорбции октаэдр может присоединяться к поверхности только боковой треугольной гранью, то квадрат – своей плоскостью. Во втором случае поляризующее действие поверхности должно быть более значительным, поэтому скорость ГГ в случае  $[PtCl_4]^{2-}$  должна больше зависеть от природы поверхности. Саму поверхность в ГГ также можно рассматривать как нуклеофильный заместитель. Нуклеофильность поверхности можно связать со свойствами металла основы ОГ через ионный потенциал. Чем он выше, тем сильнее катион стягивает электронное облако, и тем меньше нуклеофильность поверхности. С этой точки зрения понятно, почему на ОГ титана и олова замещение по ас-

социативному механизму идет медленнее. Но и поверхность титаногеля в условиях ГГ должна иметь высокий отрицательный заряд. Высокая концентрация ОГ-групп вблизи поверхностей с высоким отрицательным зарядом способствует замещению лигандов на ОН с образованием растворимых гидроксокомплексов Pt (II), что приводит к снижению сорбции. Сопоставление фундаментальных характеристик катионов ОГ и кислотно-основных свойств ОГ со скоростями ГГ комплексов ПМ показывает, что электронная структура катионов ОГ каким-то сложным образом также влияет на характер процесса ГГ [28, 34].

Наилучшими сорбционными свойствами обладают ферро- и цирконогели, имеющие средние значения ионного потенциала и высокие значения  $pH_{тнз}$ .

Одним из важных следствий проведенной работы по изучению состава, кислотно-основных свойств и взаимодействия гидрогелей ОГ с растворами электролитов явилась разработка способа определения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) гидрогелей ОГ [38]. В литературе неоднократно отмечалось [39–41], что подготовка образцов ОГ к определению их  $S_{уд}$  традиционными методами, например, по БЭТ, с неизбежным высушиванием, радикально изменяет определяемую величину, и полученные ее значения, как правило, сильно отличаются от истинных. Очевидно, необходимы методы, основанные на адсорбции из раствора. Существующие методы определения  $S_{уд}$  мокрых образцов в суспензии по отрицательной адсорбции катионов столь сложны для исполнения и трактовки результатов, что не получили распространения. Адсорбция красителей не универсальна, большие размеры их молекул не позволяют им входить в микропоры. Таким образом, наиболее достоверные результаты способен дать метод, основанный на адсорбции из раствора частиц с простым составом, малыми размерами и устойчивой структурой, концентрацию которых в растворе можно определять быстро, легко и точно. Такими частицами являются ОН-группы. Нами разработан **метод определения удельной поверхности гидрогелей по величине адсорбции ОН-групп**, пригодный для изучения ОГ с преимущественно основным характером, которые заметно не растворяются в щелочи. Таковы ОГ железа, титана, циркония, индия, но не алюминия и не олова. Для ОГ Cr (III) этот метод также оказался пригоден.

Чтобы использовать этот метод, надо знать вид изотермы адсорбции ОН-групп на ОГ и величину посадочной площадки ОН-группы ( $S_{ОН}$ ). Так как литературные данные о величинах  $S_{ОН}$  очень противоречивы, мы определили эту величину экспериментально. Для этого необходимо было взять сухие оксиды, имеющие незаряженную поверхность. Исходя из величин адсорбции ОН-групп и  $S_{уд}$  по БЭТ для этих образцов (оксиды алюминия, хрома, индия, самария и иттрия) величину  $S_{ОН}$  оценили в  $50 \text{ \AA}^2$ , что хорошо согласуется со многими литературными данными [40–45]. Мы считаем эту величину одинаковой для всех гидрогелей ОГ, что составляет **основное допущение** этого метода.

Для определения величин адсорбции ОН-групп  $A_{ОН}$  использовали потенциометрическое титрование в атмосфере аргона. Титрование обратимо, следовательно, образцы в процессе титрования не изменяются. Мы пользуемся метастабильностью состояния гидрогелей ОГ. При расчете величин  $A_{ОН}$  по данным измерения pH использовали коэффициенты активности, которые определяли по кривой холостого титрования для данного интервала pH (11–12). Изотермы сорбции ОН-групп принадлежат к типу высокого сродства и могут быть обработаны по уравнению Ленгмюра (рис. 10). По мере увеличения  $pH_{oc}$  величины  $A_{ОН}$  для всех гидрогелей снижаются. Причиной этого является, как было отмечено выше, то обстоятельство, что при разных  $pH_{oc}$  мы получаем электрически заряженные фазы (чем выше  $pH_{oc}$ , тем ниже «+» заряд и выше «-» заряд поверхности). Незаряженную фазу можно получить только при  $pH_{oc}$ , соответствующем  $pH_{тнз}$ . Но стремиться провести осаждение при этом pH не надо, так как трудно точно попасть в эту точку. Достаточно получить изотермы для 4–5 величин  $pH_{oc}$ . Оказалось, что величины  $A_{ОН}$ , полученные из этих изотерм, хорошо ложатся на прямую для всех изученных ОГ (рис. 11). Прежде всего это свидетельствует, что величина удельной поверхности гидрогеля ОГ не зависит от  $pH_{oc}$ , когда мы исследуем свежесаженный гель. Из этого графика легко можно найти величину адсорбции, соответствующую истинной величине  $pH_{тнз}$ , т. е. сорбции на незаряженной поверхности. Отсюда по формуле  $S_{уд} = S_{ОН} A_{ОН} N_A / 10^{20}$  получаем значение величины в  $\text{м}^2/\text{г}$ . Найдено значение  $S_{уд}$  для оксигидратов: железа – 585, циркония – 420, титана – 1219, хрома – 930, индия – 240  $\text{м}^2/\text{г}$ . Полученные значения хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [39–42].

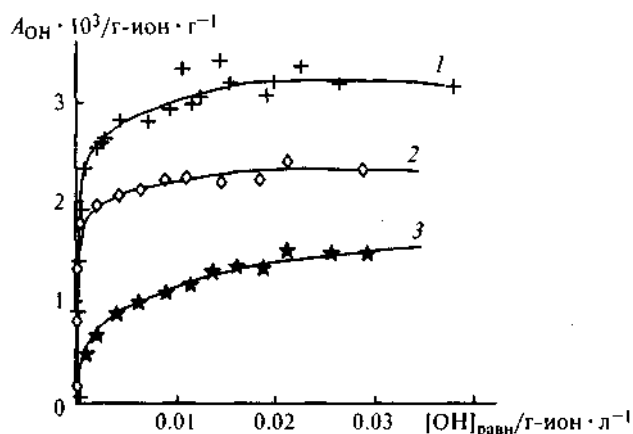


Рис. 10. Изотермы адсорбции ОН-групп ( $A_{\text{ОН}}$ ) на поверхности свежеосажденных оксигидроксидами Zr (IV) при  $\text{pH}_{\text{ос}}$  5,5 (1); 7 (2); 10 (3),  $[\text{ОН}]_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация ОН-групп в суспензии

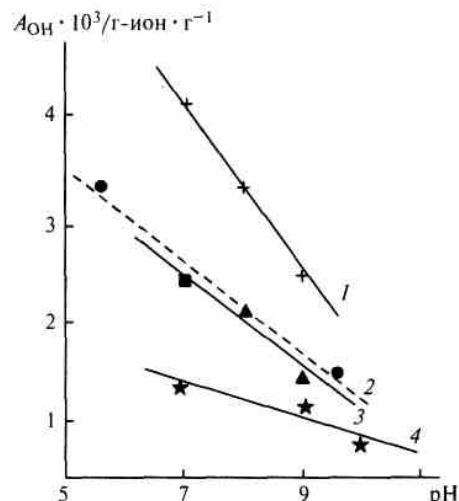


Рис. 11. Зависимость величин предельной адсорбции ОН-групп ( $A_{\text{ОН}}$ ) на гидрогелях оксидов от их  $\text{pH}_{\text{ос}}$ : 1 – хромогели; 2 – цирконогели; 3 – феррогели; 4 – индиогели

Вопрос об устойчивости свойств гидрогелей ОГ принципиально важен, поскольку полученные нами данные по этому вопросу опровергают ряд устоявшихся предубеждений (о нестабильности гидрогелей). Поэтому мы уделили этой проблеме большое внимание, изучив влияние старения как на скорость ГГ, так и на величину  $\text{pH}_{\text{тнз}}$  ОГ [43–49].

Применяли образцы, состаренные в следующих условиях:

1. Свежеосажденные отмытые образцы помещали в 1 М раствор  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$  или 0,5 М раствор сульфата натрия или их смеси и нагревали на кипящей водяной бане или выдерживали в термостате при 20 или 80 °С в течение 2 или 20 ч [44–46, 49].
2. Подвергали криогранулированию, т. е. водную суспензию свежеосажденного неотмытого гидрогеля замораживали, оттаивали и отмывали, а затем сушили в вышеописанных мягких условиях [43].
3. Свежеосажденный отмытый гидрогель отжимали и сушили до постоянной массы, как указано выше [35, 36].

Было установлено, что выдерживание феррогелей в солевых растворах приводит к снижению их основных свойств, причем инактивирующее влияние анионов изменяется следующим образом:  $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} \ll \text{SO}_4^{2-}$ . Соответственно при старении феррогеля уменьшается скорость ГГ комплексов ПМ на его поверхности. Повышение продолжительности и температуры выдерживания в солевом растворе и повышение концентрации солевого раствора усиливает инактивацию геля в ГГ. При старении в растворах электролитов изменяется состав гидрогелей ОГ.

Было изучено, каким образом изменяется при старении состав гидрогелей. Так, оказалось, что даже при 2-часовой выдержке при 80 °С в растворах хлорида и сульфата натрия ферро-, индио- и цирконогели теряют от 20 до 60 % содержащейся в них воды, тогда как титаногели почти не изменяют ее содержания, а хромогели даже несколько увеличивают. Снижение содержания воды в гидрогелях можно объяснить протеканием дополнительных реакций окисления гелей при нагревании и под действием растворов с высокой ионной силой. Исходя из литературных данных о том, что при щелочном гидролизе оляция и окисления, за счет которых происходит полимеризация гидролизованых катионов металлов, протекает очень быстро, мы сделали вывод, что метастабильные микроструктуры в гидрогелях (рентгеноаморфных) образуются непосредственно в момент гидролитического осаждения, что особенно ярко выражено для ОГ хрома, циркония и титана, у ОГ железа протекает значительно медленнее, как следует из литературы, что и отражается в более заметных изменениях феррогелей при старении. ОГ индия кристаллизован в значительно большей степени (т.е. заметно) уже свежеосажденный. Установлено также, что гидрогели ОГ содержат заметные количества **анионов исходной соли** (первичные примесные ионы), содержание которых уменьшается с увеличением  $\text{pH}_{\text{ос}}$ . Содержание вторичных примесных ионов (из раствора фонового электролита) на порядок ниже, чем первичных. Вероятно, это объясняется

тем, что первичные примесные ионы распределены по всему объему геля, а вторичные – только на поверхности. При старении содержание первичных примесей снижается.

Соответственно, при старении снижаются и значения  $pH_{тнз}$ , определяемые для разных  $pH_{oc}$ . Истинные значения  $pH_{тнз}$  также изменяются; это удалось зафиксировать для ОГ циркония и хрома. После 2-часовой выдержки при 80 °С в растворе хлорида натрия истинный  $pH_{тнз}$  для цирконогеля с 9,2 снизился до ~6, а после 2-часовой выдержке при 80 °С в растворе сульфата натрия – до ~8,7; для хромогеля, соответственно, от 7,9 до 6,5 и 8,2.

Было изучено, как старение гидрогелей ОГ железа, титана, циркония и хрома сказывается на их сорбционной активности в реакции ГГ. Здесь роль старения не одинакова. Так, для титаногелей наблюдается инактивация образца только при высоком  $pH_{oc}$  (10), а при  $pH_{oc} = 7$   $K_n$  остается постоянной в пределах доверительного интервала. Для цирконо- и феррогелей во всех случаях наблюдается снижение  $K_n$ , не слишком сильное, но заметное, и при старении в сульфатном растворе – более сильное. Для хромогеля во всех случаях имеет место явное и значительное возрастание  $K_n$ . Таким образом, видно, что результаты и механизм старения гидрогелей разных ОГ различен [46].

Итак, хромогель в отношении старения резко отличается от прочих, но во всех остальных отношениях он отличается только несимметричным электронным строением  $d$ -подуровня атома хрома. Видимо, найденные нами в литературе указания на особенно замечательные сорбционные свойства хромогеля имеют глубокий смысл.

Способ криогранулирования был нами использован только для феррогелей. В результате криогранулирования мы во всех случаях получали рентгеноаморфный  $Fe(OH)_3$  с небольшой примесью гетита. Определение  $pH_{тнз}$  и скоростей ГГ показало, что криогранулирование сильно снижает основные свойства ОГ железа и даже устраняет их зависимость от  $pH_{oc}$  и уменьшает скорость ГГ. По-видимому, разделение фаз при замораживании суспензии приводит к удалению не только избыточной щелочи маточного раствора, но и большей части сорбированной. В результате разница  $pH_{тнз}$  образцов с  $pH_{oc}$  7,5 и 11,0 уменьшилась с 3,0 ед. до 0,6, а  $K_n$  ГГ хлороиридат-иона при 80 °С снижается в 2–8 раз. Замораживание стабилизирует свойства ОГ железа, хотя и снижает его сорбционную активность и основные свойства. Простое высушивание свежесоздаваемых феррогелей в тех же условиях приводит к получению менее обводненных образцов ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , где  $n < 3$ ), более основных и сорбционно активных, чем криогранулированные.

В связи с полученными данными по старению нами было поставлено следующее специальное исследование [47, 48]. Дело в том, что исследователей обычно интересуют емкость сорбента, степень извлечения, реже кинетика и механизм сорбции, но крайне редко – вопрос о дальнейших превращениях использованных сорбентов. Однако этот вопрос очень важен, так как зачастую использованные сорбенты хранят или захоранивают, и тогда они могут стать источниками вторичного загрязнения окружающей среды или старение сделает затруднительным их дальнейшую переработку. Было изучено долговременное старение гидрогелей ОГ железа, титана, циркония, алюминия и хрома, которые сразу после получения были насыщены катионами цветных металлов (ЦМ): Cu, Ni, Pb, Cr, Cd. Старение проводили в 0,25 М растворе NaCl при комнатной температуре. Контролировали pH суспензии и концентрацию сорбата в растворе в течение нескольких (2–3) лет через промежутки времени продолжительностью от недели до месяца. В качестве контрольных образцов использовали свежесоздаваемые ОГ без сорбата.

Для всех изученных систем, как основных, так и контрольных, кроме систем Ti-гель/Cd и Cr-гель/Cd, наблюдали самопроизвольное подкисление суспензии во времени. В качестве механизма этого процесса предложено рассматривать дальнейшую полимеризацию гидрогелей за счет окисления. Степень подкисления сильно зависит от природы и сорбента и сорбата. В контрольных экспериментах  $Al > Zr > Ti > Fe \geq Cr$ . В основных экспериментах существует зависимость степени подкисления от природы как центрального иона ОГ, так и от природы сорбированного катиона. Для сорбированных катионов меди, никеля и свинца это  $Al > Fe > Zr > Ti > Cr$ , катиона хрома –  $Al > Zr > Fe > Ti$ , катиона кадмия –  $Fe > Al > Zr > Ti > Cr$ . Видно, что, вне зависимости от природы сорбата, наиболее устойчивой системой является ОГ хрома, а наименее – алюминия. Наконец, в системах с одним и тем же сорбентом однозначная зависимость степени подкисления от природы сорбата отсутствует, но чаще всего наибольшее подкисление соответствует сорбированным катионам меди и никеля, а наименьшее – свинца и кадмия.

В контрольных системах за 200 суток значительных изменений рН во времени не наблюдали. В системах с сорбатом все изменения рН находятся в интервале 8,5–6,0, кроме ОГ алюминия с интервалом 8,5–5,0. Для систем с ОГ алюминия, железа и титана почти исчезает суспензионный эффект (разница в рН суспензии и фильтрата), который характерен для систем с заряженной поверхностью, что указывает на почти полное исчезновение заряда поверхности ОГ за счет старения с сорбатом (рис. 12), что в ряде случаев подтверждается десорбцией сорбата, в наибольшей степени десорбируется кадмий с поверхности ОГ железа, алюминия и циркония. С поверхности алюмогеля заметно десорбируются также свинец и никель. Хромо-, титано- и цирконогели прочно удерживают сорбированные катионы в процессе старения.

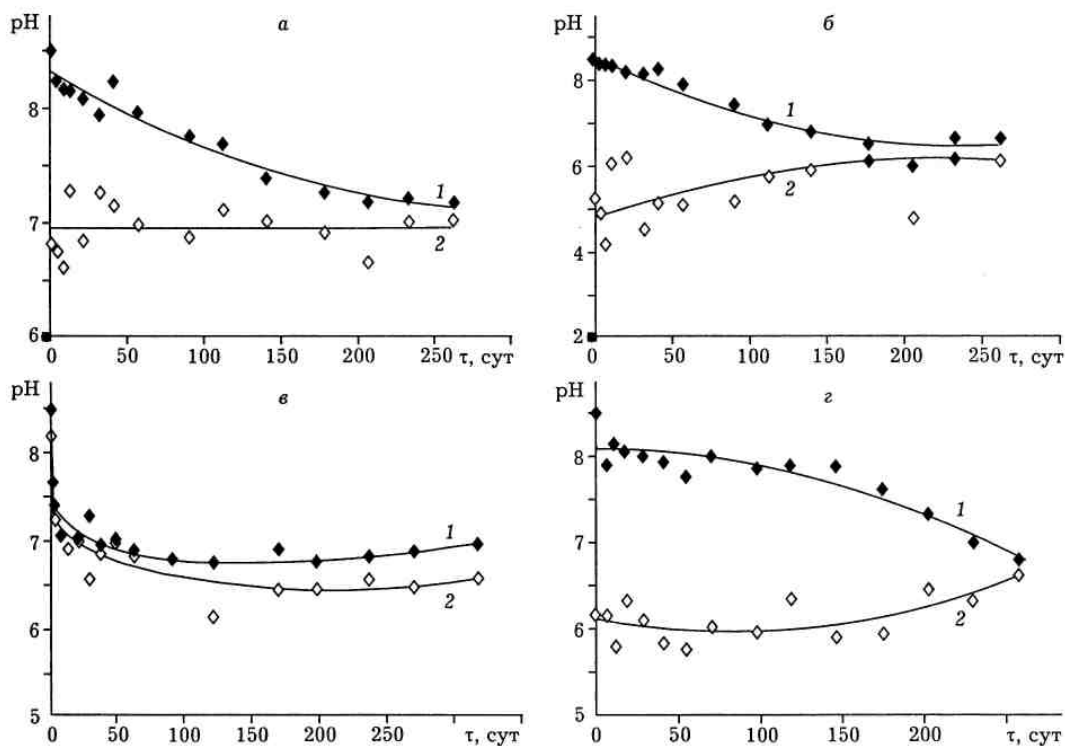


Рис. 12. Изменение кислотности суспензии (1) и фильтрата (2) при старении оксигидроксидами в 0,25 М растворе NaCl при комнатной температуре: а – Fe-гель; б, г – Zr-гель; в – Al-гель; а, б – в отсутствие сорбата; в, г – с сорбатом  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно

По полулогарифмической зависимости активности протонов от времени рассчитали константы скорости подкисления (окисления) ОГ, которые находятся в пределах  $10^{-7}$ – $10^{-8}$   $\text{с}^{-1}$  при комнатной температуре, для алюмогеля  $(0,7\text{--}3,5)\cdot 10^{-6}$   $\text{с}^{-1}$ .

Случаи наиболее интенсивного старения (ферро- и алюмогели) были исследованы более подробно. Установлено, что феррогели с сорбированными ЦМ в результате старения в течение 2–3 лет в указанных условиях теряют 60–80 % исходного содержания воды (больше всего с сорбированными катионами свинца и кадмия) и кристаллизуются: по типу гематита (с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и контрольный) или по типу гематита с примесью гетита (с  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). В системах с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдается сильное снижение рНтнз и суспензионного эффекта, в остальных случаях – незначительное. Изучили также старение алюмогелей в растворах электролитов при нагревании [49]. Подтвердилось, что из всех изученных гидрогелей ОГ алюмогель стареет (и в этих условиях) наиболее интенсивно. рНтнз снижается на 1,5–2,0 ед. В результате 18-часовой выдержки в 0,5 М растворе сульфата и хлорида натрия зависимость рНтнз алюмогеля от концентрации электролита почти исчезает. Алюмогель при этом кристаллизуется до диаспора или кубического тригидроксида (при выдержке в растворах NaCl) или до бемита (при выдержке в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Изучение литературы, которое первоначально производилось в поисках сведений о рНтнз и поверхностных свойствах ОГ, привело нас к выводу, что не только имевшиеся сведения о сорбции ПМ не были результатами систематических исследований, но что такие систематические ис-



следования отсутствовали и для сорбции простых ионов, особенно в отношении гидрогелей [50]. Обычно объектами сорбционных исследований являлись более или менее охарактеризованные кристаллические ОГ (гетит, акаганеит, оксиды титана – рутил и анатаз, оксид хрома). Кроме того, сорбции катионов обычно уделялось гораздо больше внимания, чем сорбции анионов. Исходя из этого, мы предприняли систематическое исследование сорбции анионов гидрогелями ОГ металлов: Fe, Zr, Cr, Al [51–62]. Сначала в качестве сорбатов использовали фосфат- и арсенат-ионы, позднее к ним добавили  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , цитрат- и тартрат-ионы. Кроме того, исследовали сорбцию некоторых комплексных анионов, которые, в силу высокой термодинамической устойчивости или особенностей строения, не подвергаются ГТ:  $[Fe(CN)_6]^{3/4-}$  [54] и  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ .

Была исследована зависимость сорбции фосфат- и арсенат-ионов от времени, температуры, концентраций компонентов, наличия и природы ионного фона и кислотно-основных свойств сорбентов [51, 52, 55, 56]. Для оксалат-, карбонат-, хромат-, цитрат- и тартрат-ионов, а также для комплексных анионов температурную зависимость не изучали. Было установлено, что фосфат- и арсенат-ионы, способные изменять свой заряд за счет протолитиза в зависимости от кислотности среды, сорбируются в интервале pH 3–13 (где сорбенты могут существовать без растворения) в значительных количествах, независимо от знака заряда поверхности. Анионы же  $[Fe(CN)_6]^{3/4-}$  и  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ , заряд которых не зависит от pH, сорбируются только на положительно заряженной поверхности. Скорость установления сорбционного псевдоравновесия для фосфат- и арсенат-ионов при комнатной температуре для ОГ железа и циркония составляет 10 мин и 2 ч, соответственно, а для хромогеля – сутки. Изотермы сорбции принадлежат к нескольким разновидностям (рис. 13), все они полностью или частично могут быть обработаны по уравнению Ленгмюра (для фосфата и арсената в ряде случаев получаются ступенчатые изотермы, 1-я ступень которых описывается уравнением Ленгмюра).

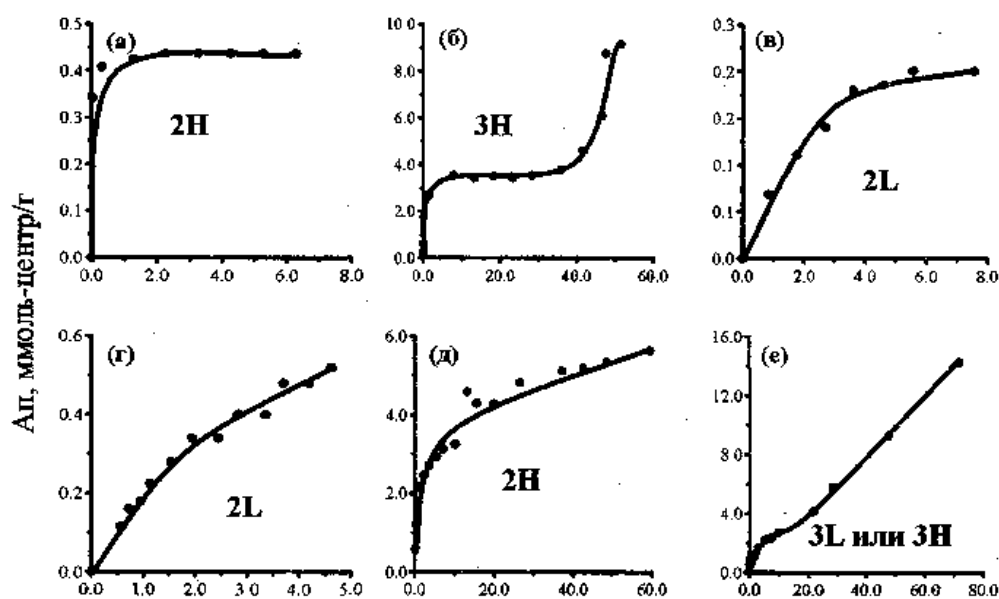


Рис. 13. Примеры изотерм сорбции: а –  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на Fe-гелях, pH<sub>ос</sub> 7, б/ф; б – фосфат-ионов на Fe-гелях, pH<sub>ос</sub> 4, б/ф; в –  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на Zr-гелях, pH<sub>ос</sub> 6, 0,5 М NaCl; г –  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов на Zr-гелях, pH<sub>ос</sub> 6, 0,167 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; д – фосфат-ионов на Cr-гелях, pH<sub>ос</sub> 11, 0,5 М NaCl; е – арсенат-ионов на Fe-гелях, pH<sub>ос</sub> 9, б/ф

В современной литературе сорбцию наиболее часто рассматривают как поверхностное комплексообразование, соответственно, даны определения внутри- и внешнесферного сорбционного комплекса (СК) [63, 64]. Внутрисферным СК (ВнСК) называют случай, когда сорбат внедряется в слой Гельмгольца двойного электрического слоя (ДЭС) поверхности и соприкасается с ней непосредственно (не через слой гидратной воды), а внешнесферным (ВшСК) – когда ионы сорбата остаются на внешней границе ДЭС и сохраняют свои гидратные оболочки. Мы показали, что фосфат- и арсенат-ионы образуют ВнСК, а комплексные анионы – ВшСК. Установлена зависи-

мость величин предельной сорбции и констант уравнения Ленгмюра для изученных сорбатов от  $pH_{oc}$  гидрогелей ОГ. Показано, что присутствие фонового электролита (хлорида и сульфата натрия) не препятствует сорбции фосфат- и арсенат-ионов, но различным образом влияет на сорбцию  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ : хлоридный фон снижает сорбцию обоих комплексов, а сульфатный – даже подавляет сорбцию  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  на ферро- и цирконогелях, но не на хромогелях. Комплексные анионы могут сорбироваться только на положительно заряженной поверхности.

Отмечено резкое отличие в сорбционном поведении ферро- и цирконогелей, с одной стороны, которые очень сходны друг с другом, и хромогелей с другой. Выше уже было отмечено, что сорбционное псевдоравновесие на хромогелях устанавливается очень медленно. Установлено, что при исходных концентрациях фосфат-ионов  $\sim 4$  ммоль/л сорбция имеет характер реакции первого порядка по концентрации сорбата с  $E_a$ , равной 73 ( $pH_{oc}$  9,0) и 43 кДж/моль. Фоновый электролит способствует сорбции фосфата и особенно сорбции гексацианоферрат-ионов на хромогелях. Изотерма сорбции арсенат-ионов на хромогелях имеет линейную форму.

Было изучено влияние сорбированных фосфат- и арсенат-ионов на величину  $pH_{тнз}$  ферро-, цирконо- и хромогелей с  $pH_{oc}$  9,0 [56]. Сорбция анионов  $HPO_4^{2-}$  приводит к повышению  $pH_{тнз}$  свежесажженных гидрогелей, а анионов  $H_2AsO_4^-$  – наоборот, к снижению. Вероятно, это связано с гораздо большей кислотностью дигидроарсената по сравнению с гидрофосфатом. Старение гидрогелей с сорбированными анионами в растворах электролитов приводит, в случае сорбированного фосфата, к некоторому снижению  $pH_{тнз}$ , а в случае арсената – к некоторому повышению. При математической обработке изотерм сорбции фосфата оказалось, что если величину сорбции выражать не в моль/г, а в моль-центрах/г, то область применимости уравнения Ленгмюра к изотермам значительно расширяется. (1 моль-центр – количество монодентатных сорбционных центров, СЦ, равно числу Авогадро.) При обработке мы принимали, что однозарядный анион занимает на поверхности 1 СЦ, двухзарядный – 2 и т. д. Поскольку в зависимости от pH среды фосфат-ион может существовать в виде 3 разновидностей, а также их смеси, для выражения сорбции в моль-центрах нужно умножить сорбцию в моль/г на усредненный заряд иона, рассчитанных для данного pH из констант диссоциации соответствующей кислоты. Из полученного материала следует, что не только разные ионы по-разному ведут себя по отношению к одному и тому же сорбенту, но и разные сорбенты ведут себя по-разному по отношению к одному и тому же иону.

Вопрос о том, является ли сорбция того или иного иона внутри- или внешнесферным комплексобразованием, – один из наиболее спорных в современных сорбционных исследованиях. Еще никто не рассматривал этого вопроса с кинетической точки зрения. Хотя логично предположить, что если классические комплексы металла с ацидолигандом неустойчивы и лабильны, то сорбция данного аниона на поверхности соответствующего металла должна протекать быстро и наоборот, но корреляция между устойчивостью комплекса и сорбируемостью аниона отсутствует (анализ литературных данных). Например, (псевдо)галогениды образуют с железом и хромом прочные и инертные комплексы, но слабо сорбируются соответствующими ОГ.

Мы предположили, что если сорбция анионов ОГ происходит путем замещения поверхностных молекул воды, то должна быть взаимосвязь между скоростью установления сорбционного равновесия и скоростью обмена воды в аквакомплексах ц.и. ОГ. Это предположение было экспериментально проверено [65] для ОГ металлов, для которых известны соответствующие константы скорости обмена воды,  $s^{-1}$ : Fe –  $3 \cdot 10^3$ , Cr –  $5 \cdot 10^{-7}$ , Al – 1 [66]. В качестве сорбата использован гидрофосфат. Для свежесажженных гидрогелей наблюдается одинаковая картина для всех трех ОГ. При постоянном относительном содержании сорбата и сорбента в системе при изменении pH суспензии происходит очень быстрое ( $\sim 1$  мин) перераспределение фосфата между раствором и гелевой фазой (табл. 7). Видно, что во всех случаях сорбция в моль/г с понижением pH возрастает, а в моль-центрах/г – остается постоянной. То есть  $PO_4^{3-}$  занимает 3 СЦ,  $HPO_4^{2-}$  – 2СЦ,  $H_2PO_4^-$  – 1СЦ. В результате длительной выдержки сорбента в контакте с фосфатом при нагревании картина изменяется: для хромогеля изменение pH среды уже не приводит к перераспределению сорбата. В случае ферро- и алюмогеля количество используемых СЦ сокращается в 1,5 раза при переходе из щелочной области в кислую.

Перераспределение фосфат-ионов при сорбции на свежесажженных ОГ на фоне 0,5 М NaCl

Феррогель, $pH_{oc} = 8,1$ $C_{исх} = 31,36$ ммоль/л			Алюмогель, $pH_{oc} = 8,3$ $C_{исх} = 29,3$ ммоль/л			Хромогель, $pH_{oc} = 9,0$ $C_{исх} = 31,04$ ммоль/л		
$pH_{сусп}$	$A$ , ммоль/г	$A$ , ммоль-центров/г	$pH_{сусп}$	$A$ , ммоль/г	$A$ , ммоль-центров/г	$pH_{сусп}$	$A$ , ммоль/г	$A$ , ммоль-центров/г
11,14	1,25	2,97	10,77	1,97	4,34	10,97	0,99	2,26
10,87	1,33	2,99	10,67	2,12	4,61	10,69	0,76	1,66
10,41	1,38	2,87	10,19	2,33	4,82	10,01	0,96	1,96
8,73	1,63	3,23	8,86	2,85	5,66	8,63	1,25	2,47
6,94	1,94	2,88	7,07	3,91	6,02	7,20	1,70	2,74
5,68	2,34	2,47	4,87	5,81	5,85	6,23	1,94	2,22

Из этих наблюдений были сделаны следующие выводы: 1) образование СК происходит путем замещения воды в гидратной оболочке поверхностных атомов металла ОГ; 2) число занимаемых ионом сорбата СЦ равно его заряду; 3) образец ОГ, полученный в определенных условиях, имеет постоянное число СЦ; 4) при непродолжительном контакте гидрогеля ОГ с раствором фосфата последний образует с поверхностью всех трех ОГ ВшСК, а при длительной выдержке СК на поверхности хромогеля полностью превращается в инертный ВнСК. Для алюмо- и феррогелей такого полного превращения не происходит.

Затем были изучены закономерности сорбции некоторых других анионов (оксалат, карбонат, хромат и тартрат) с целью уяснить влияние заряда и конфигурации анионов и их способности к протонированию [61]. Было установлено, что изотермы сорбции всех этих анионов также описываются уравнением Ленгмюра. Определены константы уравнения. Характеристики анионов и сравнительные данные по сорбции приведены в табл. 8 и 9.

Видно, что в большинстве случаев наилучшей сорбируемостью обладает фосфат-ион. Плоскостная конфигурация аниона не дает существенных преимуществ в отношении сорбируемости. Очень значительна сорбируемость карбонат-иона. Наименьшей сорбируемостью, в общем, обладают хромат- и сульфат-ионы, причем на алюмогелях сульфат препятствует сорбции хромата [61].

Была изучена конкурентная сорбция [60] в бинарных системах (при совместном присутствии) в парах оксалат – хромат, оксалат – карбонат, хромат – карбонат, хромат – фосфат. Все конкурирующие ионы подавляют сорбцию хромата; полнота подавления: фосфат > карбонат > оксалат. Карбонат также в значительной степени подавляет сорбцию оксалата.

В связи с тем, что была зафиксирована различная сорбция одного и того же иона по отношению к гидрогелям ОГ одного и того же металла, полученным из разных солей-прекурсоров, была изучена сорбционная способность ОГ, полученных из хлоридов, нитратов, перхлоратов и сульфатов железа и алюминия, по отношению к оксалат- и хромат-ионам [62]. Найдено, что сорбционная активность по отношению к оксалат-ионам следующим образом зависит от природы прекурсора:  $Al_2(SO_4)_3 > Al(NO_3)_3 > AlCl_3 > ZrO(NO_3)_2 > Fe_2(SO_4)_3 > FeCl_3 > Fe(ClO_4)_3$ . ОГ железа, осажденный при pH 4, представляет собой пентаоксисульфат железа (III). Хотя последний и алюмогель обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к  $C_2O_4^{2-}$ , но это преимущество исчезает в присутствии сульфат-ионов. Цирконогель обладает плохо воспроизводимыми свойствами. Наиболее устойчивым в работе является феррогель, полученный из хлорного железа.

По отношению к хромат-ионам в хлоридной среде наблюдается следующий ряд сорбционной активности ОГ для прекурсоров:  $Al_2(SO_4)_3 > Fe_2(SO_4)_3 > FeCl_3 > Al(NO_3)_3 > Fe(ClO_4)_3$ , а в сульфатной среде:  $> Fe_2(SO_4)_3 > FeCl_3 > Fe(ClO_4)_3 >> Al_2(SO_4)_3 >> Al(NO_3)_3$ . Наблюдаемые явления мы объяснили влиянием структурных остаточных и поверхностных сорбированных сульфат-ионов. Считали, на основании литературных данных [42], что структурные остаточные ионы препятствовали полимеризации металл-кислородных цепей, обеспечивая очень высокую удельную поверхность сульфатных. В последнем вопросе есть еще очень много неясностей. Особенно непонятен случай в тройной системе: алюмогель – хромат – сульфат, потому что сульфат подавляет сорбцию хромата не только на сульфатном, но даже на нитратном геле. Случай следовало бы изучить специально.

Таблица 8

Характеристики сорбируемых анионов

Состав	Обозначение	$K_n$ соответствующих кислот [68], 25 °C	Соотношение ионных форм			Конфигурация
			pH=5,0	pH=9,0	pH=11,0	
$PO_4^{3-}$	Ph	$K_1=7,9 \cdot 10^{-3}$ $K_2=10^{-7}$ $K_3=4,5 \cdot 10^{-12}$	$[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-] = 10^{-2}$ ; $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-7}$	$[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-] = 10^2$ ; $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-3}$	$[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = 0,45$	Тетраэдр
$CO_3^{2-}$	Carb	$K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,69 \cdot 10^{-11}$	$[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-6}$	$[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-2}$	$[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4,69$	Равносторонний треугольник
$CrO_4^{2-}$	Chr	$K_1=1,8 \cdot 10^{-1}$ $K_2=3,2 \cdot 10^{-7}$	$[CrO_4^{2-}]/[HCrO_4^-] = 3,2 \cdot 10^{-2}$	$[CrO_4^{2-}]/[HCrO_4^-] = 3,2 \cdot 10^2$	$[CrO_4^{2-}]/[HCrO_4^-] = 3,2 \cdot 10^{-4}$	Тетраэдр
$SO_4^{2-}$	Su	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$[SO_4^{2-}] \approx 100\%$	$[SO_4^{2-}] = 100\%$	$[SO_4^{2-}] = 100\%$	Тетраэдр
$C_2O_4^{2-}$	Ox	$K_1=6,5 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,1 \cdot 10^{-5}$	$[C_2O_4^{2-}]/[HC_2O_4^-] = 6,1$	$[C_2O_4^{2-}]/[HC_2O_4^-] = 6,1 \cdot 10^4$	$[C_2O_4^{2-}]/[HC_2O_4^-] = 6,1 \cdot 10^6$	–
$(C_2H_2O_4)_2^{2-}$	Tart	$K_1=6,0 \cdot 10^{-4}$ $K_2=1,53 \cdot 10^{-5}$	$[Htart^{2-}]/[H_2tart] = 60$ $[tart^{2-}]/[Htart] = 1,53$	$[Htart^{2-}]/[H_2tart] = 6,0 \cdot 10^5$ ; $[tart^{2-}]/[Htart] = 1,53 \cdot 10^4$	$[tart^{2-}]/[Htart] = 1,53 \cdot 10^6$	Цепь
$C(OH)(CH_2)_2(COO)_3^{3-}$	Zit	$K_1=8,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2=1,7 \cdot 10^{-5}$ $K_3=4,0 \cdot 10^{-6}$	$[H_2Zit^-]/[H_3Zit] = 86$ ; $[HZit^{2-}]/[H_2Zit] = 1,7$ $[Zit^{3-}]/[HZit^{2-}] = 0,4$	$[HZit^{2-}]/[H_2Zit] = 1,7 \cdot 10^4$ $[Zit^{3-}]/[HZit^{2-}] = 4,0 \cdot 10^3$	$[HZit^{2-}]/[H_2Zit] = 1,77 \cdot 10^6$ $[Zit^{3-}]/[HZit^{2-}] = 4,0 \cdot 10^5$	Уплощенная трехгранная пирамида

Ряды относительной сорбируемости анионов в разных условиях

ОГС	Ионный фон	pH <sub>oc</sub>	Характеристика	Ряд сорбируемости
Fe-гель	NaCl	5,0	$A_{\infty}$	Ph > Ox $\approx$ Carb > Chr $\approx$ Tart > Zit
			$K$	Zit > Chr > Tart > Carb > Ph > Ox
			$N^*$	Ph > Ox $\approx$ Carb $\geq$ Zit > Chr > Tart
		9,0	$A_{\infty}$	Ph > Carb > Tart > Chr > Ox
			$K$	Ph > Carb $\approx$ Tart > Chr > Ox
			$N$	Ph > Tart > Carb $\approx$ Chr > Ox
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,0	$A_{\infty}$	Ph > Carb > Ox > Tart $\approx$ Chr
			$K$	Ph $\approx$ Tart > Chr > Ox > Carb
			$N$	Ph > Carb > Ox > Chr $\approx$ Tart
		9,0	$A_{\infty}$	Ph > Tart $\approx$ Carb > Ox > Chr
			$K$	Ph > Carb > Tart > Chr > Ox
			$N$	Ph > Tart > Carb > Chr > Ox
Al-гель	NaCl	6,0	$A_{\infty}$	Ph > Carb > Ox > Tart > Zit > Chr
			$K$	Tart > Ph > Ox > Zit > Carb > Chr
			$N$	Ph > Carb > Ox > Zit > Tart > Chr
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		$A_{\infty}$	Ph > Carb > Ox > Tart $\gg$ Su $\gg$ Chr
			$K$	Tart > Ox > Ph > Carb $\gg$ Chr
			$N$	Ph > Carb > Ox > Tart $\gg$ Su $\gg$ Chr
Zr-гель	NaCl	4,0	$A_{\infty}$	Carb > Ox > Ph > Chr
			$K$	Ph, Chr > Ox > Carb
			$N$	Carb > Ox > Ph > Chr
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		$A_{\infty}$	Ph > Ox > Chr
			$K$	Ph > Ox > Chr
			$N$	Ph > Ox > Chr

\*  $N$  – число занимаемых СЦ, моль-центров/моль сорбента.

Относительно возможностей сорбционной очистки водных растворов от хромата с помощью ОГ-сорбентов мы пришли к следующему выводу. Таковая возможна, если, кроме хромата, в растворах содержатся хлорид-, нитрат-, перхлорат-ионы; оксалат-ионы с концентрацией не более 2–3 ммоль/л, сульфат с концентрацией не более 0,1 моль/л. Фосфат-ионы полностью подавляют сорбцию хромата, если их концентрация равна или выше, чем хромата. Нежелателен также контакт с атмосферой с высоким содержанием углекислоты, но обычный атмосферный уровень содержания CO<sub>2</sub> заметного влияния не оказывает. Необходимый расход сорбента – 3–4 кг/м<sup>3</sup>, и в зависимости от состава раствора может варьироваться от 1 до 10 кг/м<sup>3</sup>.

Это обзорное изложение более чем 35-летней работы было прочитано автором и руководителем этого исследования в качестве курса лекций на кафедре экологии и природопользования (ЭкиП) Южно-Уральского государственного университета. Обзоры по отдельным частям этой работы – это публикации [10, 11, 23, 28, 34, 50, 51, 67, 69, 70].

Автор благодарит своих соавторов за многолетнее плодотворное сотрудничество.

### Литература

1. О состоянии платиновых металлов в сульфатно-хлоридных растворах в присутствии неблагородных металлов / Ю.Н. Кукушкин, С.А. Симанова, Е.П. Леоненко, В.П. Алашкевич // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1970. – Вып. 4. – № 9. – С. 42–46.
2. Новиков, А.И. Разделение рутения, родия и палладия соосаждением с гидроокисью железа. / А.И. Новиков, С. Рустамов. // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 13, № 1. – С. 134–136.

3. Симанова, С.И. Комплексообразование платиновых металлов при сорбции гранулированными ионитами и хелатообразующими сорбентами. / С.И. Симанова, Ю.Н. Кукушкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28, № 3. – С. 3–15.
4. Гринберг, А.А. Введение в химию комплексных соединений / А.А. Гринберг. – М.; Л.: Наука, 1966. – 631 с.
5. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева и др. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
6. О состоянии платиновых металлов в растворах, полученных при хлорировании никельсодержащих сплавов, окислов и сульфидов. / С.А. Симанова, Е.И. Маслов, Л.Г. Мельгунова, Ю.Н. Кукушкин // Журн. приклад. химии. – 1976. – Т. 49, № 12. – С. 2608–2612.
7. О формах нахождения платины, родия и иридия в сульфатно-хлоридных электролитах при анодном растворении бинарных сплавов с никелем. / С.А. Симанова, Ю.Н. Кукушкин, Е.И. Маслов, Г.П. Гурьянова // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1974. – Вып. 2, № 4. – С. 67–70.
8. Борбат, В.Ф. Поведение платиновых металлов при растворении платинусодержащих анодов / В.Ф. Борбат, О.Н. Семенова. – М.: Цветметинформация, 1977. – 35 с.
9. Изучение поведения комплексных сульфатов иридия в сульфатно-хлоридных растворах / Н.М. Сеницын, Ю.С. Шориков, А.М. Орлов и др. // Журн. неорганической химии. – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 741–747.
10. Печенюк, С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 246 с.
11. Печенюк, С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: дис. ... д-ра хим. наук / С.И. Печенюк. – Новосибирск, 1990. – 270 с.
12. Breeuwsma, A. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on haematite / A. Breeuwsma, I. Lyklema // J. Colloid Interface Sci. – 1973. – Vol. 43, no. 2. – P. 437–448.
13. Westall, J. A comparison of electrochemical models for the oxide/solution interface / J. Westall, H. Hohl // Adv. Coll. Int. Sci. – 1980. – Vol. 18, no. 4. – P. 265–294.
14. Schindler, W. Grenzflächenchemie oxidischer mineralien / W. Schindler // Österreich. Chem. Z. – 1985. – Vol. 86, no. 6. – P. 141–146.
15. Ahmed, S.M. Studies of the Oxide Surfaces of the Liquid-Solid Interface. Part II. Iron Oxides / S.M. Ahmed, D. Maksimov // Can. J. Chem. – 1968. – Vol. 46, no. 24. – P. 3841–3846.
16. Parks, G.A. The zero point of charge of oxides / G.A. Parks, P.L. de Bruyn // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol. 66, no. 6. – P. 967–973.
17. Parks, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex system / G.A. Parks // Chem. Rev. – 1965. – Vol. 65, no. 2. – P. 177–198.
18. Адсорбция из растворов на поверхности твёрдых тел / под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 486 с.
19. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity / H. Tamura, A. Tanaka, K. Mita, R. Furuichi // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – Vol. 209. – P. 225–231.
20. Печенюк, С.И. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности оксигидратов иттрия, самария и иттербия / С.И. Печенюк // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61, № 1. – С. 165–169.
21. Печенюк, С.И. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности аморфных оксигидратов железа (III) / С.И. Печенюк, Е.В. Калинин // Коллоид. журн. – 1990. – Т. 52. – № 4. – С. 716–721.
22. Печенюк, С.И. Кислотно-основные свойства аморфных оксигидратов железа (III) и сорбция анионов / С.И. Печенюк, Е.В. Калинин // Журн. приклад. химии. – 1991. – Т. 64, № 1. – С. 26–31.
23. Печенюк, С.И. Гетерогенные реакции твердых фаз с непостоянной величиной поверхности и компонентов раствора переменного состава / С.И. Печенюк // Журн. физ. химии. – 1989. – Т. 63, № 8. – С. 2155–2163.
24. Высокотемпературная сорбция иридия на гематите / К.А. Большаков, Н.М. Сеницын, В.В. Борисов и др. // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 8. – С. 2065–2068.
25. Никольская, Л.В. О кинетике и механизме сорбции хлорокомплексов иридия (III) из разбавленных растворов на гидратированном диоксиде циркония / Л.В. Никольская, С.А. Симанова, Е.С. Бойчинова // Журн. приклад. химии. – 1987. – Т. 60, № 4. – С. 735–739.

26. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства титаногелей / С.И. Печенюк, Е.В. Калинкина // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1251–1254.
27. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства цирконогелей / С.И. Печенюк, Е.В. Калинкина // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 11. – С. 2653–2657.
28. Гетерогенный гидролиз хлорокомплексов платины, иридия и родия на поверхности оксигидроксидов железа, титана, циркония, хрома и индия / С.И. Печенюк, Е.В. Калинкина, Л.Ф. Кузьмич, С.И. Матвеевко / Координац. химия. – 1997. – Т. 23, № 10. – С. 768–772.
29. Сорбционные свойства оксигидроксидов индия / С.И. Печенюк, С.И. Матвеевко, Е.В. Калинкина, Н.Л. Михайлова // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 2. – С. 242–247.
30. Сравнительная характеристика сорбционных свойств кристаллического и аморфного оксигидроксидов самария (III) / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Е.В. Калинкина, С.И. Матвеевко // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 4. – С. 583–588.
31. Sorption properties of chromium (III) amorphous oxyhydroxides / S.I. Pechenyuk, L.P. Kuz'mich, S.I. Matveenko, E.V. Kalinkina // Colloids and Surfaces. – 1998. – Vol. 144, no. 1. – P. 43–48.
32. Сорбционные свойства оксигидроксидов, получаемых щелочным гидролизом растворов солей кобальта и цинка / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, С.И. Матвеевко, Е.В. Калинкина // Журн. приклад. химии. – 2000. – Т. 73, № 3. – С. 397–402.
33. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства свежееосажденных алюмогелей / С.И. Печенюк, В.В. Семушин // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 1. – С. 60–64.
34. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов / С.И. Печенюк // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 2. – С. 229–237.
35. Физико-химическое исследование ксерогелей оксигидроксидов железа (III), хрома (III) и индия (III) / С.И. Печенюк, Н.Л. Михайлова, Л.Ф. Кузьмич, Т.И. Макарова // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 8. – С. 1255–1265.
36. Печенюк, С.И. Физико-химическое исследование ксерогелей оксигидроксидов титана (IV) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Н.Л. Михайлова, Л.Ф. Кузьмич // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 1420–1425.
37. Some physicochemical Properties of Chromium (III) Hydrous Oxide – Aqueous Solution Interface / С.Е. Giacomelli, M.J. Avena, O.R. Camara, С.Р. De Pauli // J. Colloid Interface Sci. – 1995. – Vol. 169. – P. 149–160.
38. Печенюк, С.И. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции ОН-групп / С.И. Печенюк, С.И. Матвеевко, В.В. Семушин // Изв. АН. Сер. хим. – 2000. – № 8. – С. 1329–1332.
39. Davis, J.A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions / J.A. Davis, J.O. Leckie // J. Colloid Interface Sci. – 1978. – Vol. 67. – P. 90–107.
40. Исследование гидрогелей Fe(III), рентгеноаморфных продуктов их старения и термической дегидратации магнитными методами / А.В. Голован, П. Криворучко, Р.А. Буянов, Б.П. Золотовский // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1981. – Вып. 4, № 9. – С. 70–78.
41. Formation and Crystallization of Fe(III) Hydroxides. Influence of precipitation temperature and the nature of the starting Fe(III) salt on Fe(III) hydroxide crystallization in alkaline medium / О.Р. Криворучко, В.Р. Золотовский, R.A. Buyanov, A. Šolcová, Dr.J. Šubrt // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1983. – Vol. 504. – P. 179–186.
42. Давыдов Д.Ю. Гидролиз катионов Fe<sup>3+</sup> с образованием полиядерных гидроксокомплексов в присутствии перхлорат-, хлорид-, нитрат- и сульфат-анионов в растворе / Д.Ю. Давыдов // Журн. неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 6. – С. 1043–1046.
43. Состав и свойства криогранулированных оксигидратов железа (III) / С.И. Печенюк, Е.В. Калинкина, Р.А. Попова и др. // Журн. приклад. химии. – 1991. – Т. 64, № 1. – С. 31–36.
44. Печенюк, С.И. Изменение кислотно-основных свойств гидрогелей оксигидроксидов металлов при старении в растворах электролитов / С.И. Печенюк, С.И. Матвеевко // Изв. РАН. Сер. хим. – 2000. – № 8. – С. 1329–1332.
45. Печенюк, С.И. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов при старении в растворах электролитов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 45, № 9. – С. 1462–1467.

46. Pechenyuk, S.I. Changes in the adsorption activity of metal oxyhydroxide hydrogels during their ageing in electrolyte solutions / S.I. Pechenyuk, L.P. Kuzmich // *Colloids and Surfaces A*. – 2001. – Vol. 180. – P. 259–266.
47. Печенюк, С.И. Старение оксигидроксидных сорбентов, насыщенных катионами цветных металлов / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, Т.Г. Кашулина // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2003. – Т. 11, № 4. – С. 663–669.
48. Печенюк, С.И. Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксида железа (III) / С.И. Печенюк, В.В. Семушин // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 106–112.
49. Печенюк, С.И. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, И.В. Архипов // *Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН*. – 2006. – № 4. – С. 64–68.
50. Печенюк, С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах. / С.И. Печенюк // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2008. – Т. 8, № 3. – С. 380–429.
51. Семушина, Ю.П. Сорбция анионов из водных растворов гелеобразными оксигидроксидами железа (III), хрома (III) и циркония (IV): дис. ... канд. хим. наук. / Ю.П. Семушина. – Челябинск, 2009. – 179 с.
52. Печенюк, С.И. Оценка удельного содержания и природы сорбционных центров оксигидроксида железа (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 8. – С. 1736–1741.
53. Печенюк, С.И. Пористость некоторых ксерогелей оксигидроксида железа (III), хрома (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Ю.В. Иванов // *Журн. неорганической химии*. – 2006. – Т. 51, № 2. – С. 233–236.
54. Печенюк, С.И. Сорбция ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксида Fe(III), Cr(III), Zr(IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // *Журн. физ. химии*. – 2006. – Т. 80, № 10. – С. 1902–1907.
55. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe (III), Cr (III), Zr (IV) из водных растворов электролитов / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // *Журн. физ. химии*. – 2006. – Т. 81, № 8. – С. 1473–1478.
56. Семушина, Ю.П. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида железа (III), циркония (IV) и хрома (III) / Ю.П. Семушина, С.И. Печенюк // *Вестник ЮУрГУ. Сер. «Математика, физика, химия»*. – 2006. – Вып. 7. – № 7 (62) – С. 244–247.
57. Печенюк, С.И. Сорбция оксалат-ионов феррогелями / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2010. – Т. 10, № 1. – С. 61–68.
58. Сорбция оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина, Г.И. Кадырова // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2011. – Т. 11, № 3. – С. 372–381.
59. Печенюк, С.И. Гелеобразные оксигидроксиды и цитрат-ионы: конкуренция между адсорбцией и комплексообразованием / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Г.И. Кадырова // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2012. – Т. 12, № 5. – С. 719–724.
60. Печенюк, С.И. Конкурентная сорбция хромат-, оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 189–195.
61. Печенюк, С.И. Адсорбционное сродство анионов к оксигидроксидам металлов / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // *Журн. физ. химии*. – 2013. – Т. 87, № 3. – С. 505–511.
62. Печенюк, С.И. Влияние природы соли-прекурсора оксигидроксидного сорбента на сорбцию оксалат-ионов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // *Журн. физ. химии*. – 2012. – Т. 86, № 9. – С. 1584–1587.
63. Hiemstra, T. A surface structural approach to ion adsorption the charge distribution model / T. Hiemstra, W.H. van Rjemsdijk // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – Vol. 179. – P. 488–508.
64. Hiemstra, T. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr) oxides / T. Hiemstra, W.H. van Rjemsdijk // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 210. – P. 182–193.
65. Печенюк, С.И. О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксида металлов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич // *Сорбц. и хроматогр. процессы*. – 2008. – Т. 8, № 5. – С. 790–795.



66. Басоло, Ф. Механизмы неорганических реакций / Ф. Басоло, Р. Пирсон. – М.: Мир, 1971. – 592 с.
67. Печенюк, С.И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами / С.И. Печенюк // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, № 4. – С. 711–733.
68. Добош, Д. Электрохимические константы: справ. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
69. Печенюк, С.И. Гетерогенные реакции комплексных соединений платиновых металлов, меди и ртути с оксигидроксидами / С.И. Печенюк, Т.Г. Кашулина // Координац. химия. – 1995. – Т. 21, № 1. – С. 3–11.
70. Печенюк, С.И. Использование значений рН точки нулевого заряда для характеристики свойств оксигидроксидов / С.И. Печенюк // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 6. – С. 1029–1035.

**Печенюк София Ивановна** – доктор химических наук, профессор, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

---

*Bulletin of the South Ural State University  
Series "Chemistry"  
2013, vol. 5, no. 2, pp. 26–54*

---

## THE REGULARITIES OF ANION SORPTION BY AMORPHOUS OXYHYDROXIDES (REVIEW)

**S.I. Pechenyuk**, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

The main results of systematical fundamental research of anionic complexes of platinum metals, chromium and iron sorption, as well as anions that are environment pollutants (arsenate, phosphate, oxalate), by amorphous oxyhydroxides of iron, zirconium, aluminium and chromium have been summarily expounded. The sorption mechanisms are presented in the light of the modern view upon the interaction of ions with an electrically charged surface and the formation of sorption complexes.

*Keywords: sorption, sorption complex, surface charge, sorption isotherm, extraction, sorption mechanism, point of zero charge.*

### References

1. Kukushkin Yu.N., Simanova S.A., Leonenko E.P., Alashkevich V.P. About Platinum Metal State in sulphate and chloride mixed Solutions in the Presence of non-ferrous Metals [O sostoyanii platinovikh metallov v sulfatno-chloridnyikh rastvorakh v prisutstvii neblagorodnykh metallov]. *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya Khim. nauk.* 1970, vol. 4, no. 9, pp. 42–46.
2. Novikov A.I., Rustamov S. The Separation of Ruthenium, Rhodium and Palladium using Precipitation with Iron Hydroxide. [Rasdelenie ruteniya, rodiya i palladiya soosazhdeniem s gidrookis'yu zheleza]. *Russian J. Inorg. Chem.* 1971, vol.13, no.1, pp.134–136.
3. Simanova S.A., Kukushkin Yu.N. Platinum Metal Complex Formation at the Sorption with granulated Ion-Exchangers and chelating Sorbents [Kompleksoobrasovanie platinovikh metallov pri sorptsii granulirovannymi ionitami i chelatoobrazuyushchimi sorbentami] *Izvestiya vuzov. Khimiya i chim. tekhnologiya*, 1985, vol. 28, no. 3, pp. 3–15.
4. Grinberg A.A. *Vvedeniye v khimiyu kompleksnykh soedinenii* [Introduction in Complex Compound Chemistry]. Moscow-Leningrad, Nauka, 1966, 631 p.
5. Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofieva I.V. a.o. *Analiticheskaya khimiya platinovich metallov* [Analytical Chemistry of Platinum Metals]. Moscow, Nauka, 1972. 613 p.
6. Simanova S.A., Maslov E.I., Melgunova L.G., Kukushkin Yu.N. About Platinum Metal State in Solutions obtained with Chlorination of Nickel-containing Alloys, Oxides and Sulphides [ O sostoyanii

platinovikh metallov v rastvorakh, poluchennikh pri chlorirovanii nikelsoderzashchikh splavov, oxidov i sulfidov]. *Russian J. Appl. Chem.* 1976, vol. 49, no. 12, pp. 2608–2612.

7. Simanova S.A., Kukushkin Yu.N., Maslov E.I., Guryanova G.P. About Occurrence Forms of Platinum, Rhodium and Iridium in Sulphate and Chloride mixed Electrolyte at anodic Solution of double-Alloys with Nickel [O formakh nakhozdeniya platini, rodiya i iridiya v sulfatno-khloridnikh elektrolitakh pri anodnom rastvorenii binarnikh splavov s nikelem]. *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya Khim. nauk.* 1974, vol. 2, no. 4, pp. 67–70.

8. Borbat V.F., Semenova O.N. *Povedenie platinovikh metallov pri rastvorenii platinusoderzashchikh anodov* [Platinum Metal Behavior at Platinum-containing Anode Solution]. Moscow. Zvetmetinformatsiya. 1977, 35 p.

9. Sinitsin N.M., Shorikov Yu.S., Orlov A.M. a.o. The Study of Iridium Sulphate Complex Behaviour in sulphate and chloride mixed Solutions [Izuchenie povedeniya kompleksnikh sulfatov iridiya v sulfatno-khloridnikh rastvorakh]. *Russian J. Inorg. Chem.* 1978, vol. 23, no. 3, pp.741–747.

10. Pechenyuk S.I. *Sorbtsionno-gidroliticheskoe osazdenije platinovikh metallov na poverchnosti neorganicheskikh sorbentov* [Sorption-hydrolytical Precipitation of Platinum Metals on the inorganic Sorbent Surface]. Leningrad, Nauka. 1991, 246 p.

11. Pechenyuk S.I. Sorption-hydrolytical Precipitation of Platinum Metals on Oxyhydroxides. Doctor's thesis. Apatity-Novosibirsk.1990.

12. Breeuwsma A., Lyklema I. Physical and chemical Adsorption of Ions in the electrical double Layer on Haematite. *J. Colloid Interface Sci.* 1973, vol. 43, no. 2, pp. 437–448.

13. Westall J., Hohl H. A Comparison of electrochemical Models for the Oxide/Solution Interface. *Adv. Coll. Int. Sci.* 1980, vol. 18, no.4, pp.265–294.

14. Schindler W. Grenzflächenchemie oxidischer mineralien. *Österreich. Chem. Z.* 1985, vol. 86, no. 6, pp. 141–146.

15. Ahmed S.M., Maksimov D. Studies of the Oxide Surfaces of the Liquid-Solid Interface. Part II. Iron Oxides. *Can. J. Chem.* 1968, vol. 46, no. 24, pp. 3841–3846.

16. Parks G.A., Bruyn P.L. de. The Zero Point of Charge of Oxides. *J. Phys. Chem.* 1962, vol. 66, no. 6, pp. 967–973.

17. Parks G.A. The isoelectric Points of solid Oxides, solid Hydroxides and aqueous hydroxo complex System. *Chem. Rev.* 1965, vol. 65, no.2, pp. 177–198.

18. *Adsorption from Solution at the solid/liquid Interface.* Ed. G.D.Parfitt and C.H.Rochester. L. N.-Y. 1983.

19. Tamura H., Tanaka A., Mita K., Furuichi R. Surface Hydroxyl Site Densities on Metal Oxides as a Measure for the ion-exchange Capacity. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, vol. 209, pp. 225–231.

20. Pechenyuk S.I. Adsorption of potential-determining Ions on the Surface of Ittrium, Samarium and Itterbium Oxyhydroxides [Adsorbtsiya potentialopredelyayushchikh ionov na poverkhnosti oxigidratov ittriya, samariya i itterbiya]. *Russian J. Phys. Chem.*1987, vol. 61, no. 1, pp. 165–169.

21. Pechenyuk S.I., Kalinkina E.V. Adsorption of potential-determining Ions on the Surface of amorphous Iron(III) Oxyhydroxides [Adsorbtsiya potentialopredelyayushchikh ionov na poverkhnosti amorfnikh oxigidratov zheleza (III)]. *Russian Colloid J.* 1990, vol. 52, no. 4, pp. 716–721.

22. Pechenyuk S.I., Kalinkina E.V. Acid-basic Properties of amorphous Iron(III) Oxyhydroxides and Anion Adsorption [Kislotno-osnovnie svoistva amorfnikh oxigidratov zheleza(III) i sorbtsiyaanionov]. *Russian J Appl. Chem.* 1991, vol. 64, no. 1, pp. 26–31.

23. Pechenyuk S.I. Heterogeneous Reactions of Solids with changeable Surface Value and Solution Components with variable Composition [Geterogennie peaktsii tverdikh faz s nepostoyannoi velichinoi poverkhnosti i komponentov rastvora peremennogo sostava]. *Russian J. Phys. Chem.* 1989, vol. 63, no. 8, pp. 2155–2163.

24. Bol'shakov K.A., Sinitsin N.M., Borisov V.V. a.o. Iridium Sorption on Haematite at high Temperatures [Visokotemperaturnaya sorbtsiya iridiya na gematite]. *Russian J. Inorg. Chem.* 1985, vol. 30, no. 8, pp. 2065–2068.

25. Nikol'skaya L.V., Simanova S.A., Boichinova E.S. The Kinetics and Mechanism of Iridium chloro Complexes Sorption from dilute Solutions on hydrated Zirconium Dioxid [O kinetike i mekhanisme sorbtsii khlorokompleksov iridiya(III) iz pasbavlennikh rastvorov na gidratirovannom diokside zirkoniya ]. *Russian J. Appl. Chem.* 1987, vol. 60, no. 4, pp. 735–739.

26. Pechenyuk S.I., Kalinkina E.V. Sorption Properties of Titanogels [Sorbtionnie svoistva titanogelei]. *Russian J. Phys. Chem.* 1993, vol. 67, no. 6, pp. 1251–1254.
27. Pechenyuk S. I., Kalinkina E. V. Sorption Properties of Zirconogels. / *Russian Chemical Bulletin*. 1996, vol. 45, no. 11, pp. 2653–2657.
28. Pechenyuk S. I., Kalinkina E. V., Kuz'mich L. F., Matveenko S. I. Heterogeneous Hydrolysis of Platinum, Iridium, and Rhodium chloro Complexes on the Iron, Titanium, Zirconium, Chromium, and Indium Oxyhydroxide Surfaces. *Russian J. Coordination Chem.* 1997. vol. 23, no. 10. pp. 720–724.
29. Pechenyuk S.I., Matveenko S.I., Kalinkina E.V., Mikhailova N.L. Sorption Properties of Indium Oxohydroxides. *Russian Chemical Bulletin*. 1998, vol. 47, no. 2, pp. 242–247.
30. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.F., Kalinkina E.V., Matveenko S.I. Comparison of the Sorption Properties of crystalline and amorphous Samarium(III) Oxohydroxides. *Russian Chemical Bulletin*. 1998, vol. 47, no. 4, pp. 583–588.
31. Pechenyuk S. I., Kalinkina E. V., Kuz'mich L. F., Matveenko S. I. Sorption Properties of Chromium(III) amorphous Oxyhydroxides. *Colloids and Surfaces*. 1998, vol. A144, no. 1–3, pp. 43–48.
32. Pechenyuk S. I., Kuz'mich L. F., Matveenko S. I., Kalinkina E. V. Sorption Properties of Oxohydroxides Prepared by Alkaline Hydrolysis of Cobalt(II) and Zinc(II) Salt Solutions. *Russian J. Appl. Chem.* 2000, vol. 73, no. 3. pp. 419–424.
33. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. Sorption Properties of freshly precipitated Alumogels. *Russian Chemical Bulletin*. 2003, vol. 52, no. 1, pp. 60–64.
34. Pechenyuk S.I. Sorption Properties of Hydrogels of transition and p-metal Oxide Hydroxides. *Russian Chemical Bulletin*. 1999, vol. 48, no. 2, pp. 228–238 .
35. Pechenyuk S.I., Mikhailova N.L., Kuz'mich L.F., Makarova T.I. Physicochemical study of iron(III), Chromium(III), and Indium(III) Oxohydroxide Xerogels. *Russian J. Inorg. Chem.* 2003, vol. 48, no 8. pp. 1136–1146.
36. Pechenyuk S.I., Mikhailova N.L., Kuz'mich L.F. Physicochemical Investigation of Titanium(IV) and Zirconium(IV) Oxohydroxide Xerogels. *Russian J. Inorg. Chem.* 2003, vol. 48, no 9, pp. 1286–1291.
37. Giacomelli C.E., Avena M.J., Camara O.R., Pauli C.P. de. Some physicochemical Properties of Chromium (III) hydrous Oxide - aqueous Solution Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 1995, vol. 169, pp. 149–160.
38. Pechenyuk S.I., Matveenko S.I., Semushin V.V. Estimation of Oxyhydroxide specific Surface Area using the Amounts of OH Groups adsorbed. *Russian Chemical Bulletin*. 2001, vol. 50, no. 9, pp. 1505–1511.
39. Davis J.A., Leckie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions. *J. Colloid Interface Sci.* 1978, vol. 67, pp. 90–107.
40. Golovan A.V., Krivoruchko O.P., Buyanov R.A., Zolotovskii B.P. The Study of Iron(III) Hydrogels, its Aging Products and thermal Dehydration with magnetic Methods [ Issledovanie gidrogelei Fe(III), rentgenoamorfnykh produktov ich stareniya i termicheskoi degidratatsii magnitnimi metodami ]. *Isvestiya SO AN SSSR. Seriya Khim. nauk.* 1981, vol. 4, no. 9, pp. 70–78.
41. Krivoruchko O.P., Zolotovskii B.P., Buyanov R.A. a.o. Influence of Precipitation Temperature and the Nature of the starting Fe(III)-Salt on Fe(III)-Hydroxide Crystallization in alkaline Medium. *Zanorg. allg. Chem.* 1983, B. 504, S. 179–186.
42. Davydov D.Yu. Hydrolysis of the Fe<sup>3+</sup> Cation into polynuclear Hydroxo Complexes in the Presence of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Ions in Solution. *Russian J. Inorg. Chem.* 2005, vol. 50, no. 6, pp. 962–965.
43. Pechenyuk S.I., Kalinkina E.V., Popova R.A., Rogatchev D.L., Zalkind O.A. The Composition and Properties of criogranulated Iron(III) Oxyhydroxides [Sostav i svoistva kriogranulirovannykh oksigidratov zheleza(III)]. *Russian J. Appl. Chem.* 1991, vol. 64, no. 1, pp. 31–36.
44. Pechenyuk S.I., Matveenko S.I. Changes in the acid-base Properties of Hydrogels of Metal Oxide Hydroxides induced by Aging in Solutions of Electrolytes. *Russian Chemical Bulletin*. 2000, vol. 49, no. 8, pp. 1329–1332.
45. Pechenyuk S.I. and Kuz'mich L.F. Variation of the Composition of Hydrous Metal Oxide Hydroxides during Aging in Electrolyte Solutions. *Russian J. Inorg. Chem.* 2000, vol. 45, no 9, pp. 1335–1339.

46. Pechenyuk S.I. and Kuz'mich L.F. Changes in the Sorption Activity of Metal Oxyhydroxide Hydrogels during their Ageing in Electrolyte Solutions. *Colloids and Surfaces*. 2001, vol. A180, pp. 259–266.
47. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. and Kashulina T.G. Aging of Oxyhydroxide Sorbents saturated with the Cations of non-ferrous Metals. *Chemistry for Sustainable Development*. 2003, no. 11, pp. 627–633.
48. Pechenyuk S. I., Semushin V. V. The Influence of sorbed non-ferrous Metal Cations on the Aging of Iron(III) Oxyhydroxides [Vliyanie sorbirovannikh kationov tsvetnikh metallov na starenie oksigidroksidov zheleza(III)]. *Sobtsionnie I khromatograficheskie protsesi*. 2008, vol. 8, no. 1, pp. 106–112.
49. Pechenyuk S. I., Semushin V. V., Arkhipov I.B. Acid-basic Properties of the Surface of Aluminium Oxyhydroxide Hydrogels [Kislotno-osnovhie svoistva poverkhnosti gidrogelei oksigidroksida aluminia]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo Tsentra. Khimiya i biologiya*. 2006, no., pp.4–68.
50. Pechenyuk S.I. Anion Sorption on Oxyhydroxides [Sorbtziya anionov na oksigidroksidakh]. *Sobtsionnie I khromatograficheskie protsesi*. 2008, vol. 8, no. 3, pp. 380–429.
51. Semushina Yu.P. The Study of Anion Sorption Laws from aqueous Solutions with gel-like Oxyhydroxides of Iron(III), Chromium(III) and Zirconium(IV). Candidate's thesis. Apatity-Chelyabinsk. 2009.
52. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Kuz'mich L.P. Estimation of specific Content and Nature of Sorption Sites on Iron(III) and Zirconium (IV) Oxyhydroxides. *Russian Chemical Bulletin*. 2005, vol. 54, no. 8, pp. 1787–1792.
53. Pechenyuk S.I., Ivanov Yu.V., Semushina Yu.P. Porosity of some Iron(III), Chromium(III), and Zirconium(IV) Hydroxide Oxide Xerogels. *Russian J. Inorg. Chem*. 2006, vol. 51, no. 2, pp. 189–193.
54. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Kuz'mich L.F. Sorption of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  Ions on the Surface of Fe(III), Cr(III), and Zr(IV) Oxyhydroxide Hydrogels from aqueous Solutions. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2006, vol. 80, no.0, pp. 1692–1697.
55. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P. Sorption of Phosphate Ions on Iron(III), Zirconium(IV), and Chromium(III) Oxyhydroxides from aqueous Electrolyte Solutions. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2007, vol. 81, no. 8, pp. 1298–1302.
56. Semushina Yu.P., Pechenyuk S.I. Acid-basic Properties of the Surface of Iron(III), Zirconium(IV) and Chromium(III) Oxyhydroxide Hydrogels [Kislotno-osnovhie svoistva poverkhnosti gidrogelei oksigidroksidov zheleza(III), zirkoniya(IV) i chroma(III)]. *Vestnik YuURGU. Matematika, Phisika, Khimiya*. 2006, vol. 7, no. 7 (62), pp.244–247.
57. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.P., Semushina Yu.P. Oxalate Ion Sorption on the Ferrogels [Sobtsiya okkalat-ionov na ferrogelyakh]. *Sobtsionnie I khromatograficheskie protsesi*. 2010, vol. 10, no. 1, pp. 61–68.
58. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.P., Semushina Yu.P. Kadirova G.I. Oxalate and Carbonate Ions on the Zirconogels [Sobtsiya okkalat- i karbonat-ionov na zirkonogelyakh]. *Sobtsionnie i khromatograficheskie protsesi*. 2011, vol. 11, no. 3, pp. 372–381.
59. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P. Kadirova G.I. Gelatinous Oxyhydroxides: Competition between Adsorption and Complexation [Geleobraznie oksigidroksidi: kohkurentsia mezhdu adsorbtsiei i kompleksoobrasovaniem]. *Sobtsionnie i khromatograficheskie protsesi*. 2012, vol. 12, no. 5, pp. 719–724.
60. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Kuz'mich L.P. The competitive Sorption Chromate, Oxalate and Carbonate Ions on the Zirconogels [Konkurentnaya sorbtziya khromat-, oksalat- i karbonat-ionov na zirkonogelyakh]. *Sobtsionnie i khromatograficheskie protsesi*. 2012, vol. 12, no. 2, pp. 189–195.
61. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Kuz'mich L.F. Adsorption Affinity of Anions on Metal Oxyhydroxides. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2013, vol. 87, no. 3, pp. 490–496.
62. Pechenyuk S. I., Kuz'mich L. F., Semushina Yu. P. Effect of the Nature of the Salt Precursor of an Oxide–Hydroxide Sorbent on the Sorption of Oxalate Ions. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2012, vol. 86, no. 9, pp. 1465–1468.
63. Hiemstra T., Rjemsdijk W.H.van. A Surface structural Approach to Ion Adsorption the Charge Distribution Model. *J. Colloid Interface Sci*. 1996, vol. 179, pp. 488–508.
64. Hiemstra T., Rjemsdijk W.H.van. Surface structural Ion Adsorption Modeling of competitive Binding of Oxyanions by Metal (hydr)Oxides. *J. Colloid Interface Sci*. 1999, vol. 210, pp.182–193.

65. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.F. About the Nature of Sorption Complex on the Surface of Metal Oxyhydroxides [O prirode sorbtionnogo kompleksa na poverkhnosti oksigidroksidov metallov]. *Sobtsionnie i khromatograficheskie protsesi*. 2008, vol. 8, no. 5, pp. 790–795.
66. Basolo F., Pearson R.G. *Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution*. J. Wiley and sons, N.-Y. – L. – S. 1967.
67. Pechenyuk S.I. Present State of Research on the Sorption of Inorganic Compounds by Oxide Hydroxides from aqueous Solutions. *Russian Chemical Reviews*. 1992, vol. 61, no. 4, pp. 385–398.
68. Dobosh D. *Elektrokhimicheskie konstanty: spravochnik* [The Electrochemical Constants: Data Book]. Moskow, Mir, 1980. 365 p.
69. Pechenyuk S.I., Kashulina T.G. Heterogeneous Reactions of Complex Compounds of Platinum Metals, Copper and Mercury with Oxyhydroxides [Geterogennie reaktsii kompleksnikh soedinenii platinovikh metallov, medi i rtuti s oksigidroksidami]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1995, vol. 21, no. 1, pp. 3–11.
70. Pechenyuk S.I. The Use of the pH at the Point of Zero Charge for Characterizing the Properties of Oxide Hydroxides. *Russian Chemical Bulletin*. 1999, vol. 48, no. 6, pp. 1029–1035.

*Поступила в редакцию 22 февраля 2013 г.*