



УДК 541.183.24

## О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов

Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской Академии наук, Апатиты Мурманской обл.*

### Аннотация

На примере сорбции фосфат-ионов на поверхности гелеобразных оксигидроксидов Fe(III), Al(III) и Cr(III) изучена взаимосвязь между лабильностью поверхностных аквакомплексов образующих оксигидроксиды металлов, скоростью установления сорбционного равновесия и природой сорбционного комплекса (СК) фосфата. Установлено, что при непродолжительном контакте гидрогелей с раствором сорбата последний образует с поверхностью всех трех оксигидроксидов внешнесферные СК, состав которых легко изменяется с изменением pH среды. Однако сорбированные ионы располагаются не произвольным образом на границе диффузного слоя, но на определенных сорбционных центрах (СЦ). При длительном контакте или при нагревании внешнесферные СК на поверхности оксигидроксидов Cr(III) превращаются во внутрисферные СК, состав которых уже не зависит от pH. Для оксигидроксидов Fe(III) и Al(III) такого полного превращения не происходит. Показано также, что внешне- и внутрисферные СК образуются на одних и тех же СЦ. Библиография - 23 ссылки.

**Ключевые слова:** сорбция, сорбат, сорбент, сорбционный центр, оксигидроксид, сорбционный комплекс, реакция среды, фосфат-ионы, ионный фон.

On the example of phosphate ion sorption on the gelatinous Fe(III), Al(III) and Cr(III) oxyhydroxide surface an interrelation between the lability of oxyhydroxide formative metal aquocomplexes, sorption equilibrium rate and phosphate sorption complex (SC) nature was studied. It was found that at a short contact of oxyhydroxide hydrogels with phosphate solution the sorbate forms outer-sphere SC on the surface of both three oxyhydroxides, which composition changes easily with pH changes. However, sorbed ions take up the position not in an arbitrary way on the diffuse layer boundary, but on definite sorption sites (SS). Under prolonged contact outer-sphere SC on Cr(III) oxyhydroxide turns into inert inner-sphere SC, which composition now is independent of pH. On Fe(III) and Al(III) oxyhydroxides no such total transformation of outer-sphere in inner-sphere SC takes place. It was shown that outer-sphere and inner-sphere SC formation occurs on the same SS. References – 23

### Введение

Сорбцию ионов из растворов на поверхности оксигидроксидов (ОГ) металлов в настоящее время принято рассматривать как процесс комплексообразования сорбируемых ионов с поверхностными группами, с использованием всех понятий координационной химии[1,2]. В случае сорбции анионов поверхностные атомы кислорода и металла ОГ выступают в роли центральных ионов, а сорбированные ионы – как лиганды. В случае катионов, напротив, сорбированные катионы

считаются комплексообразователями, а поверхностные гидроксилы и атомы кислорода – лигандами. Когда рассматривается сорбция анионов, т.е. лигандов, считают, что если лиганд непосредственно соединен с поверхностным атомом, то комплекс внутрисферный (ВТ), а если между ним и поверхностью сохраняется прослойка гидратной воды аниона и (или) поверхностных ионов, комплекс внешнесферный (ВШ), существующий за счет электростатических сил. С позиций координационной химии, ВТ-комплексы, по-видимому, должны быть более устойчивыми и инертными, чем ВШ, которые являются аналогами ионных пар и должны быть лабильны. Одним из наиболее спорных вопросов в сорбционных исследованиях как раз и является вопрос о том, имеет ли место внутри- или внешнесферное поверхностное комплексообразование.

Созданы различные модели сорбционного комплекса (СК) для того, чтобы объяснить форму изотерм, зависимость сорбции от рН среды, ионной силы и природы конкурирующего иона [3-6]. Экспериментальные исследования природы СК выполняли в основном спектро-скопическими методами, например, [7-10]. Однако в работах [9,10] было отмечено, что в большинстве случаев при подготовке проб к этим экспериментам образцы высушивали, что могло сказаться и сказывалось на состоянии СК.

Еще никто не рассматривал вопрос о природе СК с позиций кинетики комплексообразования. Логично было бы считать, что если классические, т.е. не поверхностные, ацидокомплексы металла являются лабильными и (или) неустойчивыми, то процесс сорбции/десорбции аниона на оксигидроксидах соответствующего металла должен протекать с большой скоростью, и наоборот. Однако анализ данных по устойчивости комплексов [11] и сравнение устойчивости комплексов и сорбируемости анионов показывает, что корреляция между комплексообразующей способностью анионов по отношению к металлам, инертностью (лабильностью) комплексов и их сорбируемостью на ОГ соответствующих металлов отсутствует. Так, например, арсенат- и силикат-ионы-ион обладают высокой сорбируемостью на ОГ металлов [12], но не образуют с железом, алюминием и хромом классических комплексов. Напротив, (псевдо)галогенид-ионы образуют весьма прочные и инертные комплексы с железом и хромом [11], но слабо сорбируются оксигидроксидами [13].

Мы предположили, что, если поверхностное комплексообразование происходит путем замещения молекул воды в гидратных оболочках поверхностных атомов металла, то должна быть взаимосвязь между скоростью сорбции (установления сорбционного равновесия) и скоростью обмена воды в аквакомплексах ц.а. оксигидроксилов. Так, у аквакомплекса железа(III) константа скорости ( $s^{-1}$ ) обмена воды равна  $3 \times 10^3$ , хрома(III) –  $5 \times 10^{-7}$ , алюминия – 1 [11]. Тогда, если сорбентами являются гидрогели ОГ, содержащие сильно гидратированные полимерные металл-кислородные цепи, а сорбция происходит путем замещения воды в их гидратных оболочках на ионы сорбата, то сорбционное равновесие на феррогеле должно устанавливаться очень быстро, на хромогеле – очень медленно, а алюмогель должен занимать в этом отношении промежуточное положение.

Настоящая работа предпринята с целью проверить это предположение. В качестве сорбентов были использованы свежееосажденные, т.е. сильно гидратированные ОГ железа(III), хрома(III) и алюминия – металлов, для которых известны константы скорости водного обмена. В качестве сорбата были избраны гидрофосфат-ионы, которые, по некоторым данным [8,14], подобно арсенату [14], способны образовывать с ОГ металлов как моно-, так и бидентатные внутрисферные СК.

## Эксперимент

Получение образцов свежесажженных гидрогелей ОГ Fe(III), Al(III) и Cr(III) точно соответствует описанному в [15], т.е. гидрогели ОГ получали быстрым щелочным (NaOH) гидролизом растворов солей металлов с последующей их отмывкой от маточного раствора. Все измерения pH проводили при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Использовали 2 различных значения исходной концентрации ( $C_{\text{исх}}$ ) фосфат-ионов:  $(15 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  и  $(30 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Значения pH осаждения ( $\text{pH}_{\text{ос}}$ ): для ОГ Fe(III) – 4, 6 и 8.1, ОГ Cr (III) – 9 и 11, Al – 6.5 и 8.3. Эксперименты проводили в отсутствие ионного фона, и в растворах NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с ионной силой 0.5.

Полученные при определенном  $\text{pH}_{\text{ос}}$  и отмытые от маточного раствора образцы, соответствующие 0.009 молям ОГ, и необходимые аликвоты растворов гидрофосфата натрия и фонового электролита смешивали, доводили объем до 250 мл и помещали в открытую колбу с широким горлом. Систему выдерживали 1 час или 14 суток при комнатной температуре, или 24 часа при  $50^\circ\text{C}$  в термостате. Затем в суспензию погружали электроды иономера И-130.2М1 (ЭСЛ 43-07 и вспомогательный ЭВЛ 1М3,1) и при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой измеряли pH суспензии ( $\text{pH}_{\text{суп}}$ ). К суспензии сначала порциями добавляли 0.2 М раствор NaOH. Титрование щелочью проводили до pH  $\sim 11.5$ . Затем добавлением 0.5 М раствора HCl возвращали систему приблизительно к исходному pH и титровали кислотой до pH  $\sim 3-3.5$  с отбором проб и т.д. После добавления каждой порции суспензию выдерживали до установления постоянного значения pH, после чего отбирали пробу для определения равновесной концентрации гидрофосфата ( $C_p$ ).

Для каждого значения pH суспензии рассчитывали, с учетом разбавления, величину сорбции, выраженную в моль  $\text{г}^{-1}$  ОГ  $\text{Э}(\text{OH})_3$ .

$$A = [(C_{\text{исх}} - C_p) \times V] / m \quad (V - \text{объем суспензии в л, } m - \text{масса сорбента в г})$$

В каждом эксперименте определяли 10-14 величин сорбции. Поскольку для обсуждения необходимы характеристики изотерм сорбции фосфат-ионов исследуемыми ОГ, эти данные для ОГ Fe(III) и Cr(III) были взяты нами из работ [16,17], а для ОГ Al получены в рамках настоящей работы. Полученные данные представлены в таблицах 1-3 и на рисунках 1-3.

## Обсуждение результатов

Для свежесажженных (промежутки времени между получением геля и началом титрования составляет 1 час) гидрогелей ОГ наблюдается совершенно сходная картина для всех трех сорбентов. Как в хлоридном, так и сульфатном фоновом электролите, а также в отсутствие ионного фона, постоянное значение  $\text{pH}_{\text{суп}}$  в интервале 5-11 устанавливается менее чем за 1 минуту. В области pH  $< 5$  значение pH в каждой точке титрования постепенно возрастает в течение 1.5 ч.

Результаты измерения сорбции фосфат-ионов на свежесажженных гидрогелях показывают, что при постоянном относительном содержании сорбата и сорбента в системе при изменении  $\text{pH}_{\text{суп}}$  происходит очень быстрое перераспределение фосфата между раствором и твердой фазой.

В работе [16] уже было отмечено, что попытки непосредственно преобразовать изотермы сорбции фосфат-ионов на гидрогелях Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) в линейные формы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и др. не приводят к успеху, если сорбция выражена в моль  $\text{г}^{-1}$ . Мы пришли к выводу, что при обработке

экспериментальных данных сорбции ионов на гидрогелях ОГ металлов следует исходить из предположения, что однозарядный ион занимает 1 сорбционный центр (СЦ), двухзарядный – 2 и т.д. Таким образом, мы отказались от модели с полидентатными СЦ сорбента, но использовали модель с полидентатными ионами сорбата[16]. В работе[18] для образцов сорбентов, величины удельной поверхности которых плохо поддаются определению традиционным методом БЭТ, поскольку изменяются при пробоподготовке, был введен в практику способ выражения сорбции в моль-центрах $\Gamma^{-1}$  (моль-центр – количество СЦ, численно равное числу Авогадро). Гелеобразные ОГ металлов являются именно такими сорбентами, для которых следует применять данный способ выражения сорбции. Для того, чтобы экспериментально полученные величины сорбции выразить в моль-центрах $\Gamma^{-1}$ , нужно экспериментальную величину сорбции  $A$  умножить на заряд иона.

Анионы фосфорной кислоты за счет протолитических реакций в водном растворе очень легко превращаются друг в друга. Пользуясь величинами констант диссоциации ортофосфорной кислоты [19], легко рассчитать их соотношение при данном рН и число СЦ, которое будет занято смесью ионов. Например, если рН раствора (суспензии) составляет 10.90, то соотношение  $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = K_{III}/[H^+] = 0.357$ , следовательно, ионы  $PO_4^{3-}$  составляют 26,3% смеси ионов, а ионы  $HPO_4^{2-}$  – 73.7%, тогда 1 моль фосфат-ионов занимает  $0.263 \times 3 + 0.737 \times 2 = 2.263$  моль-центров СЦ. Эта величина составляет коэффициент, на который нужно умножить величину сорбции, чтобы от размерности моль $\Gamma^{-1}$  перейти к размерности моль-центров $\Gamma^{-1}$ .

Необходимо постулировать также, что каждый образец ОГ, полученный при определенном рН<sub>ос</sub>, обладает определенным, постоянным при всех рН суспензии, числом СЦ, пригодных для сорбции фосфат-ионов, а ионный состав сорбированных анионов соответствует ионному составу сорбата в растворе.

Если эти исходные положения верны, то при постоянном содержании СЦ и увеличении рН сорбция, выраженная в моль $\Gamma^{-1}$ , будет уменьшаться, и при уменьшении рН – напротив, увеличиваться, а сорбция, выраженная в моль-центрах $\Gamma^{-1}$  – оставаться постоянной. Таким образом, будет происходить перераспределение сорбата между раствором и сорбентом. Исходя из этого, процесс перераспределения сорбата можно понимать так: при увеличении рН<sub>сусп</sub> гидрофосфат-ион, занимающий 2 СЦ, частично превращается в трехзамещенный фосфат, занимающий 3 СЦ, и поскольку число СЦ постоянно, то количество сорбированного фосфата уменьшается. При уменьшении рН по сравнению с исходным гидрофосфат-ион превращается в дигидрофосфат, занимающий 1 СЦ, и сорбция возрастает почти в 2 раза.

Таблица 1. Перераспределение фосфат-ионов при сорбции на свежесажженных ОГ на фоне 0.5 М NaCl\*

Феррогель, рН <sub>ос</sub> = 8.1, С <sub>исх</sub> = 31.36 ммоль·л <sup>-1</sup>			Алюмогель, рН <sub>ос</sub> = 8.3, С <sub>исх</sub> = 29.3 ммоль·л <sup>-1</sup>			Хромогель, рН <sub>ос</sub> = 9, С <sub>исх</sub> = 31.04 ммоль·л <sup>-1</sup>		
рН <sub>сусп</sub>	A, ммоль· $\Gamma^{-1}$	A, ммоль-центров $\Gamma^{-1}$	рН <sub>сусп</sub>	A, ммоль· $\Gamma^{-1}$	A, ммоль-центров $\Gamma^{-1}$	рН <sub>сусп</sub>	A, ммоль· $\Gamma^{-1}$	A, ммоль-центров $\Gamma^{-1}$
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
10.60	1.43	3.08	10.46	2.28	4.82	10.41	1.00	2.10
10.41	1.38	2.87	10.19	2.35	4.85	10.01	0.96	1.96

9.82	1.41	2.82	10.11	2.19	4.50	9.70	1.01	2.02
8.73	1.63	3.23	8.86	2.85	5.66	8.63	1.25	2.47
7.63	1.64	2.97	7.66	3.39	6.17	7.70	1.47	2.69
6.94	1.94	2.88	7.07	3.91	6.02	7.20	1.70	2.74
6.44	2.09	2.54	5.96	4.68	5.16	6.84	1.82	2.56
5.68	2.34	2.47	4.87	5.81	5.85	6.23	1.94	2.22
4.50	2.97	2.97	-	-	-	5.85	2.23	2.38
-	-	-	-	-	-	5.36	2.30	2.35

\*Средние значения  $A$  (ммоль-центров $\text{г}^{-1}$ ) для ферро-, алюмо- и хромогеля в табл. 1 составляют, соответственно:  $2.89 \pm 0.18$ ,  $5.18 \pm 0.51$  и  $2.29 \pm 0.24$

Эти соображения хорошо иллюстрирует табл. 1, в которой приведены примеры трех отдельных опытов. Видно, что при снижении рН суспензии сорбция, выраженная в  $\text{моль}\text{г}^{-1}$ , уменьшается, а сорбция, выраженная в  $\text{моль-центров}\text{г}^{-1}$ , остается постоянной в пределах ошибки. Обе эти величины сближаются по мере понижения рН, и становятся равны, когда все ионы фосфата превращаются в дигидрофосфат. Рис.1 иллюстрирует другие подобные случаи. Замечательная лабильность сорбированного состояния фосфат-ионов в этих условиях говорит в пользу ВШ-комплексов. Это имеет место как в отсутствие, так и в присутствие ионного фона, причем обоих электролитов.

Видно (рис.1), что во всех случаях величина сорбции  $A$  (нижние кривые), выраженная в  $\text{ммоль}\text{г}^{-1}$ , плавно уменьшается с ростом  $\text{pH}_{\text{сусп}}$ , величина же сорбции  $A_{\text{П}}$  (верхние кривые), выраженная в  $\text{ммоль-центрах}\text{г}^{-1}$ , остается постоянной в пределах 10-15% от средней величины. Иногда наблюдается слабый наклон кривой  $A_{\text{П}}$  в сторону высоких значений рН. В некоторых случаях на кривых  $A_{\text{П}}$  наблюдается слабый минимум в области рН 5-7. Это можно понимать и так, что число используемых СЦ как-будто проходит через слабо выраженный максимум в области  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  7-9. Из ранее полученных нами данных [20] известно, что в этой области рН данные гидрогели ОГ имеют минимальный поверхностный заряд, т.к. в этой

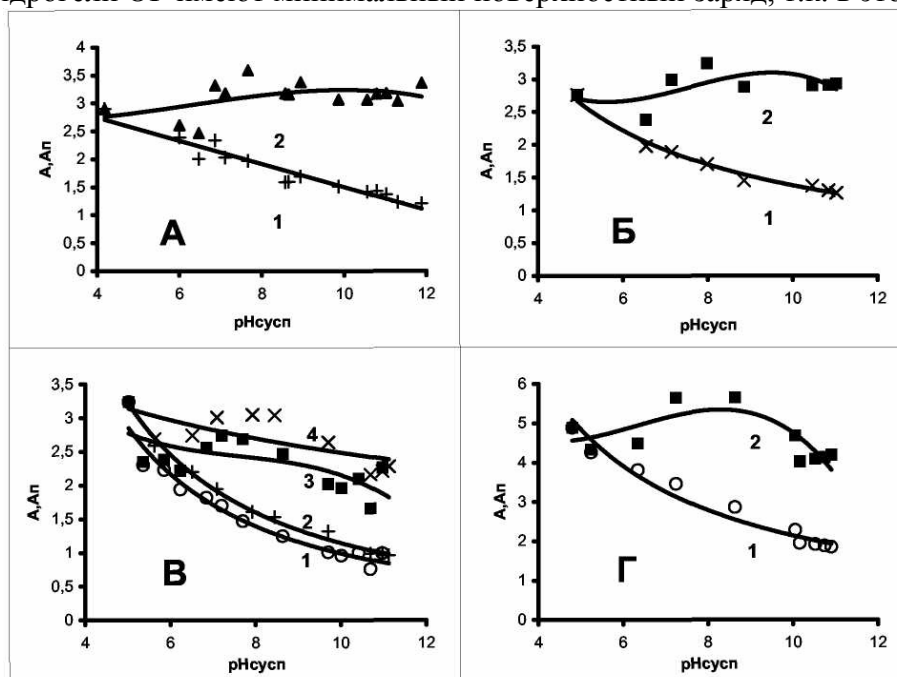


Рис.1. Зависимость сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ от рН суспензии при кратковременном контакте фаз

А – феррогель с  $pH_{oc}$  4, без фона,  $C_{исх} = 30$  ммоль·л<sup>-1</sup>; Б – феррогель с  $pH_{oc}$  8.1, на фоне  $Na_2SO_4$ ,  $C_{исх} = 15$  ммоль·л<sup>-1</sup>; В – хромогели с  $pH_{oc}$  9 (1, 3) и 11 (2, 4), на фоне  $NaCl$ ,  $C_{исх} = 30$  ммоль·л<sup>-1</sup>; Г – алюмогель с  $pH_{oc}$  8.3, на фоне  $Na_2SO_4$ ,  $C_{исх} = 15$  ммоль·л<sup>-1</sup>.

области находятся  $pH_{ИТНЗ}$  (истинной точки нулевого заряда) этих гидрогелей. Из литературы, например, [21], известно, что близкая к нейтральной поверхность создает наилучшие условия для образования водородной связи между сорбатом и поверхностью ОГ, чем возможно, и объясняется некоторое избыточное увеличение  $A_{п}$  в этом интервале рН.

В таблице 2 приведены усредненные значения величин сорбции фосфат-ионов на исследуемых гидрогелях ОГ для различных рН осаждения и ионных сред. Каждая из приведенных величин сорбции представляет собой среднее значение для 2-5 параллельных экспериментов, т.е. рассчитаны из 20-50 значений. Указаны доверительные интервалы. Видно, что как рН осаждения, так и природа ионного фона оказывают некоторое влияние на удельное содержание СЦ, используемых при сорбции фосфат-ионов гидрогелями. Так, при увеличении  $pH_{oc}$  во всех случаях величина А (ммоль-центров·г<sup>-1</sup>) несколько уменьшается. В отсутствии ионного фона число используемых СЦ несколько ниже, чем в присутствии. При одинаковых значениях  $pH_{oc}$  величины содержания СЦ, полученные для исходных концентраций 15 и 30 ммоль·л<sup>-1</sup>, совпадают в пределах доверительных интервалов, по-видимому, потому, что в обоих случаях эти исходные концентрации соответствуют плато соответствующих изотерм сорбции. При близких  $pH_{oc}$  в расчете на 1 г алюмогель обладает максимальным запасом СЦ, в расчете на 1 моль геля для феррогеля – 0.3-0.4, для алюмогеля – 0.8 – 1.0, для хромогеля – 0.2-0.25 моль-центров/моль.

Таблица 2. Количество используемых СЦ в зависимости от условий получения ферро- и алюмогелей и природы ионного фона ( $I = 0.5$ ) при сорбции гидрофосфат-ионов.

Гель	$pH_{oc}$	Удельное содержание СЦ, ммоль-центров·г <sup>-1</sup> , $\times 10^3$		
		Без фона	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$C_{исх} = 30$ ммоль/л				
Феррогель	4	3.07±0.33	5.09±0.49	3.63±0.37
	6	2.71±0.18	3.30±0.21	3.57±0.29
	8.1	2.22±0.22	2.93±0.22	2.55±0.20
Алюмогель	6.5	-	6.01±0.68	6.54±1.00
	8.3	4.69±0.55	5.14±0.50	5.23±0.47
$C_{исх} = 15$ ммоль/л				
Феррогель	8.1	-	2.85±0.14	2.87±0.20
Алюмогель	8.3	-	4.61±0.33	4.61±0.44

Полученные в данной работе величины сорбции хорошо согласуются с полученными ранее. Так, в работах [16,17] величины сорбции на свежесаживаемом феррогеле с  $pH_{oc}$  9 области  $C_p = 18-22$  ммоль·л<sup>-1</sup> равны, ммоль-центров·г<sup>-1</sup>: без фона – 2.5, на фон NaCl – 3.6 и на фоне Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2.88.

Полученные здесь результаты также хорошо согласуются с некоторыми литературными данными. Так, в работе [22] показано, что сорбированный фосфат-ион на поверхности оксигидроксида алюминия в области рН 2-6 занимает 0.4, а в

области рН 10-11 – 1.4 нм<sup>2</sup>. В работе [23] также указано, что сорбция фосфат-ионов на диоксиде титана сильно возрастает в области рН около 3. Все это можно считать проявлениями одних и тех же особенностей взаимодействия фосфат-ионов с ОГ-поверхностью. Хотя в работе [8] утверждают, что монодентатный СК фосфат-ионов энергетически не выгоден, едва ли наблюдаемые нами факты можно истолковать иначе, как превращение полидентатных СК, существующих в области рН>8, в монодентатные при снижении рН до 4-5.

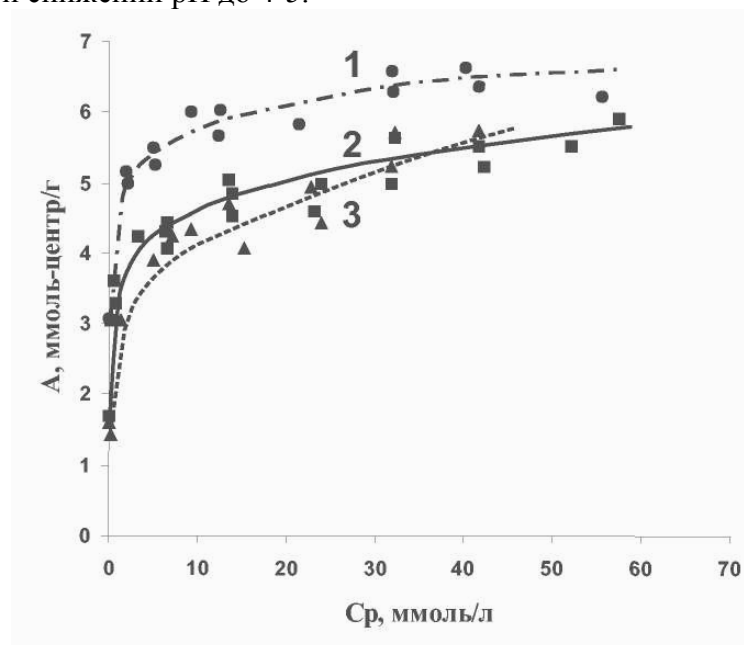


Рис.2. Изотермы сорбции фосфат-ионов на поверхности алюмогелей в присутствии 0.5 М NaCl. рН<sub>ос</sub> алюмогелей: 1- 6; 2 – 8; 3 – 9.2

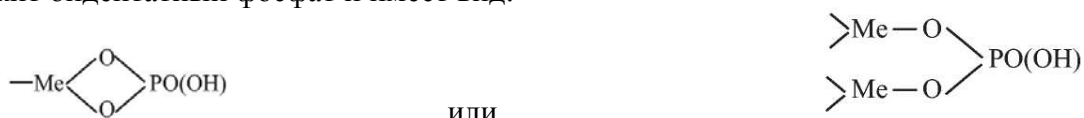
Таблица 3. Характеристики изотерм сорбции фосфат-ионов на алюмогелях в присутствии 0,5 моль л<sup>-1</sup> NaCl

рН <sub>ос</sub>	A <sub>макс</sub> , моль/г, ×10 <sup>-3</sup>	K, л/моль
6	6.90	5452
8	5.66	624.5
9.2	5.65	440.9

На рис.2 приведены полученные в настоящей работе изотермы сорбции фосфат-ионов на алюмогелях. Как и для ранее исследованных ферро-и цирконогелей, изотермы для алюмогелей с разными рН<sub>ос</sub> хорошо описываются уравнением изотермы Ленгмюра, если сорбция выражена в моль-центрах г<sup>-1</sup>. В таблице 3 приведены параметры уравнения Ленгмюра для алюмогелей. Видно, что при увеличении рН<sub>ос</sub> уменьшаются как величина максимальной сорбции A<sub>макс</sub>, так и величина сорбционной константы K. Это, в свете полученных данных, можно считать следствием увеличения рН<sub>суп</sub> с увеличением рН осаждения при всех значениях исходной и равновесной концентраций сорбата.

Длительная выдержка при нагревании (24 ч при 50<sup>0</sup>С) изменяет наблюдаемую картину, прежде всего для хромогеля. Условия были выбраны, исходя из ранее полученных данных о скорости установления псевдоравновесия сорбции фосфат-ионов на хромогеле [16,18]. Из табл. 4 видно, что после установления (псевдо)равновесия изменение рН<sub>суп</sub> уже не вызывает перераспределения сорбата на хромогеле, и сорбция A (ммоль г<sup>-1</sup>) остается постоянной в интервале рН<sub>суп</sub> 5 – 11.

Следовательно, образовавшийся в начальный период контакта хромогеля с раствором сорбата лабильный внешнесферный комплекс при нагревании во времени превращается в инертный внутрисферный. Выдерживание системы при комнатной температуре в течение 14 суток приводит к тому же результату, причем величины сорбции  $A$  совпадают в пределах доверительного интервала, и очень близки к числу СЦ, первоначально принимающих участие в процессе поверхностного комплексообразования (сорбции). Однако указать число используемых СЦ уже невозможно, т.к. неизвестно, сколько СЦ занимает фосфат-ион во внутрисферном СК. Основываясь на литературных данных [1-14], скорее всего ВТ-комплекс содержит бидентатный фосфат и имеет вид:



Можно также предполагать, что образование этого СК является результатом превращения внешнесферных СК вида:



В таком случае число занятых во внутрисферном комплексе СЦ соответствует числу СЦ, занятых первоначально во внешнесферном СК.

Аналогичная обработка ферро- и алюмогелей (табл.4, рис.3) не приводит к полному прекращению перераспределения сорбата, но количество участвующих в этом процессе СЦ уменьшается при этом  $\sim$  в 1.5 раза при переходе из щелочной области в кислую. Возможно, часть ПК превращается из ВШ в ВТ, но возможно, что здесь играет роль и частичная кристаллизация гидрогелей ОГ Fe(III) и Al(III).

На рис.3 видно, что кривые  $A$  и  $A_{II}$  отчетливо расходятся в противоположных направлениях: при увеличении  $pH_{\text{сусп}}$  кривая  $A$ , как и раньше (рис.1), идет вниз, но кривая  $A_{II}$ , которая на рис.1 оставалась почти параллельна оси абсцисс, здесь отчетливо идет вверх.

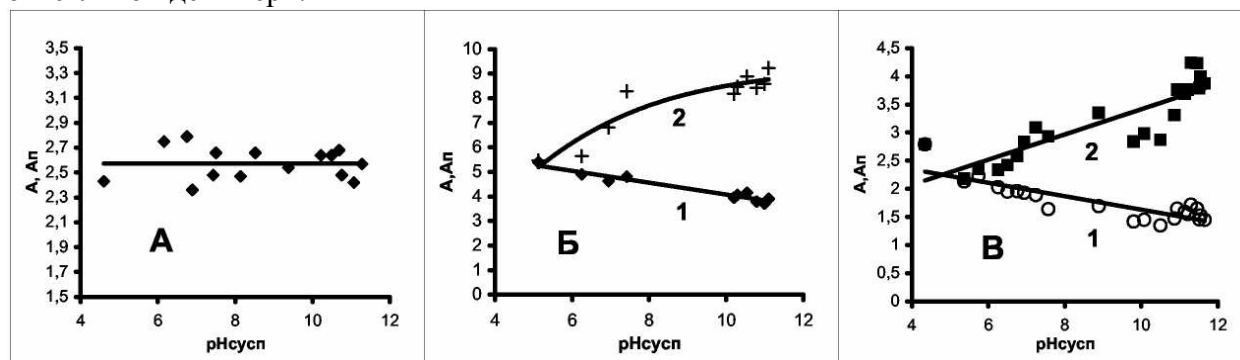


Рис.3. Зависимость сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ от  $pH_{\text{сусп}}$  при продолжительном контакте фаз и выдерживании системы при  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов ( $C_{\text{исх}} = 30 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

$A$  – хромогель с  $pH_{\text{oc}} 9$ , на фоне  $\text{NaCl}$ ;  $B$  – алюмогель с  $pH_{\text{oc}} 6.5$  на фоне  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $B$  – феррогель с  $pH_{\text{oc}} 8.1$ , на фоне  $\text{NaCl}$

Из полученных данных мы делаем следующие выводы. Во-первых принятые нами постулаты, из которых мы исходили при постановке работы, верны. Таким образом:

1. Образование СК происходит путем замещения воды в гидратной оболочке поверхностных атомов металла ОГ, т.е. важна инертность аквакомплексов металлов.



2. Число занимаемых ионом сорбата сорбционных центров (СЦ) равно заряду этого иона.

3. Если СК внешнесферный, то ионный состав сорбата в растворе и на поверхности ОГ одинаков и одинаково изменяется под действием внешних факторов.

4. Образец ОГ, полученный в определенных условиях, обладает постоянным числом СЦ.

Во-вторых, при непродолжительном контакте гидрогелей ОГ с раствором сорбата пос-ледний образует с поверхностью всех трех ОГ внешнесферные сорбционные комплексы, состав которых легко изменяется с изменением рН. Однако сорбированные ионы располагаются не произвольным образом на границе диффузного слоя, но на строго определенных СЦ.

Таблица 4. Величина сорбции фосфат-ионов на ОГ при длительном контакте сорбата и сорбента (фон 0.5 М NaCl)

Феррогель, рН <sub>ос</sub> = 8,1, С <sub>исх</sub> =28,66 ммоль·л <sup>-1</sup> , 24 ч при 50°С			Алюмогель, рН <sub>ос</sub> = 9, С <sub>исх</sub> =31,99 ммоль·л <sup>-1</sup> , 24 ч при 50°С			*Хромогель, рН <sub>ос</sub> =9, С <sub>исх</sub> =31 ммоль·л <sup>-1</sup>			
						24 ч при 50°С		14 сут при комн. t <sup>0</sup>	
рН	А, ммоль·г <sup>-1</sup>	А, ммоль- центров г <sup>-1</sup>	рН	А, ммоль·г <sup>-1</sup>	А, ммоль - центро в·г <sup>-1</sup>	рН	А, ммоль г <sup>-1</sup>	рН	А, ммоль·г <sup>-1</sup>
11.38	1.53	3.85	10.74	3.26	7.15	10.49	2.64	11.04	2.34
11.12	1.62	3.84	10.47	3.40	7.12	10.76	2.48	10.92	2.69
10.98	1.69	3.89	10.06	3.67	7.52	11.07	2.42	10.62	2.87
10.71	1.68	3.67	9.68	3.83	7.75	11.28	2.57	10.23	2.66
10.24	1.67	3.46	8.15	4.18	8.07	11.46	2.54	9.75	2.79
9.81	1.66	3.37	7.22	4.42	7.18	9.38	2.54	9.09	2.83
9.66	1.79	2.95	6.96	4.57	6.96	8.14	2.47	8.39	2.32
9.60	1.49	3.58	6.73	4.68	6.32	7.43	2.48	7.31	2.98
7.73	2.00	3.69	6.52	4.82	6.01	6.89	2.36	6.66	2.98
7.15	1.96	3.11	5.88	5.05	5.41	6.42	2.91	6.06	3.07
6.76	2.04	2.79	5.24	5.41	5.50	4.60	2.43	4.82	3.12
6.15	2.24	2.52	4.26	5.29	5.29	-	-	-	-
4.80	2.43	2.43	-	-	-	-	-	-	-

\*Средние величины сорбции для хромогеля при длительном контакте или нагревании равны  $2.53 \pm 0.10$  и  $2.79 \pm 0.16$  ммоль·г<sup>-1</sup>, соответственно.

В-третьих, при длительной выдержке или при нагревании ВШ-сорбционный комплекс на поверхности хромогелей полностью превращается в инертный ВТ-комплекс, состав которого уже не зависит от рН. Для ферро- и алюмогелей такого полного превращения ВШ-комплекса в ВТ не происходит. Наблюдаемая картина может объясняться либо частичным образованием ВТ-комплексов, либо частичной кристаллизацией сорбента, что в значительной степени происходит с алюмогелем в этих условиях.

Наконец, видно, что образование внешнесферных и внутрисферных сорбционных комплексов происходит на одних и тех же СЦ.

## Список литературы

1. Yates D.E., Healy T.W. / Mechanism of anionic adsorption of the ferric and chromic oxide/water interfaces. // *J. Colloid Interface Sci.* 1975, v. 62, n. 2, p. 222-228.
2. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H./ A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996, v. 179, p. 488-508.
3. Bowden J.W., Nagarajah S., Barrow N.J., Posner A.M., Quirk J.P.. / Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. // *Aust. J. Soil Res.*, 1980, v. 18, p. 49-60.
4. Barrow N.J., Bowden J.W. / A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987, v. 119, p. 236-250.
5. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H./ Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1999, v. 210, pp. 182-193.
6. Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H./ The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63, n. 19/20, p. 3009-3015.
7. Hug S.J., Sulzberger B./ In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO<sub>2</sub> in the aqueous phase. // *Langmuir.* 1994, v. 10, p. 3587-3597.
8. Sherman D.M., Randall S.R/ Surface complexation of arsenic(V) to iron(III)(hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. N. 22. P. 4223-4230.
9. Eggleston C.M., Hug S., Stumm W., Sulzberger B., Dos Santos Alonso M. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. N. 4. P. 585-593.
10. Manceau A., Charlet L. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. // *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 168. N. 2. p. 87-93.
11. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. Мир, Москва, 1971. [F. Basolo, R.G. Pearson. Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution. D.J. Wiley and Sons Inc. N.-Y. – London- Sydney, 1967].
12. Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. Effects of silicate, sulphate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. // *Water Res.* 2000. V. 34, N. 4. P. 1255-1261.
13. Szczepaniak W., Koscielna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 470. P. 263-267.
14. Fendorf S.F., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L.. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface Structure. // *Environ Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 315-320.
15. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Кузьмич Л.Ф., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III). // *Журн. неорг. химии.* 1985. Т. 30. Вып. 2, С. 311-316.
16. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Оценка удельного содержания сорбционных центров оксигидроксидов железа(III) и циркония (IV). // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 8. С. 1736-1741.
17. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов. // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. Вып. 8. С. 1473-1476.

18. Davis J.A., Leckie J.O.. Surface ionisation and complexation the oxide/water interface. // II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. // J.Colloid and Interface Sci. 1978. V.67. N.1. P. 90-107 .

19. Добош Д. Электрохимические константы. М.Мир. 1980. [D.Dobos. Electrochemical data. Akademiai Kiado. Budapest. 1978].

20. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов. // Изв.РАН. Серия хим. 1999. Вып.6. С.1029-1035.

21. Kreller D.I., Gibson G., van Loon G.V., Horton J.H.. Chemical force microscopy investigation of phosphate adsorption on the surfaces of iron(III) oxyhydroxide particles. // J.Colloid Interface Sci. 2002. V.254. P.205-213.

22. Huang C.P. Adsorption of phosphate at hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – electrolyte interface. // J.Colloid and Interface Sci. 1975. V.53. P.178-186.

23. Connor P.A., McQuillan A.J. Phosphate adsorption onto TiO<sub>2</sub> from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study. // Langmuir. 1999. V.15. p.2916-2921.

**Примечание.** В статье Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) / С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008, Т.8, Вып. 4. была допущена техническая ошибка в рис. 11

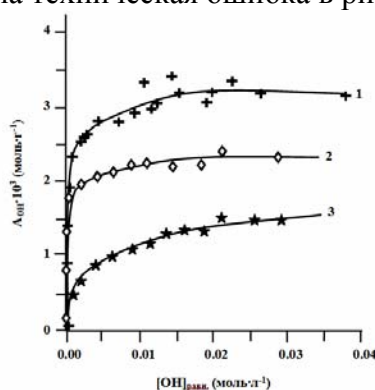


Рис.11. Изотермы адсорбции ОН-групп ( $A_{\text{ОН}}$ ) на поверхности свежесосажденных оксигидроксидов Zr(IV) при pH осаждения 5.5(1), 7(2) и 10(3).  $[\text{ОН}]_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация ОН-групп в суспензии[109]