



УДК 541.183.2

Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор)

Печенюк С.И.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского
научного центра РАН, г.Апатиты*

Аннотация

Рассмотрены и проанализированы закономерности сорбции различного рода анионов (простых и комплексных, неорганических и органических) на поверхности оксигидроксидов железа, титана, алюминия, хрома, циркония и марганца. Изложены основы современной теории сорбции ионов оксигидроксидами с образованием внутри- и внешнесферных поверхностных комплексов. Представлены данные изучения структуры поверхностных комплексов. Обзор охватывает период с 1986 по 2005 гг. Библиография -127 ссылок

Введение

Многие загрязнители окружающей среды (As, P, Cr, Se, Te, S, F) существуют в природе в виде анионов солей, растворенных в воде или сорбированных на компонентах почв. Их перераспределение (миграция) осуществляется путем сорбционно-десорбционных процессов. Во всех природных водах и почвах присутствуют карбонат-ионы (растворенный углекислый газ) и остатки органических кислот, которые оказывают постоянное влияние на все природные сорбционно-миграционные процессы. Щавелевая кислота содержится в большинстве растений и продуктов их разложения в природе. Фосфат-, галогенид-, сульфат-ионы также играют важную роль в биосферных процессах. Источниками поступления мышьяка, селена, хрома и других элементов в окружающую среду являются естественные (выветривание минералов и геотермальные процессы) и антропогенные факторы (рудничные воды, угольная зольная пыль, пестициды, металлургическое производство). Это важно для состояния окружающей среды, т.к. арсенит-, арсенат-, селенит- и селенат-ионы более токсичны, чем многие их органические и неорганические восстановленные формы. Сорбция и гетерогенные реакции между оксианионами и гидратированными оксидами железа, алюминия, кремния, марганца контролируют распределение оксианионов в почвенных, озерных и океанических системах. Оксиды и слабо упорядоченные гидроксиды (оксигидроксиды, ОГ) железа и алюминия являются составными частями почв, ответственными за удерживание ионов. Сорбция анионов ОГ металлов в почвах и

природных осадках (седиментах) водных систем определяет их биодоступность. Большинство рассмотренных ниже работ зарубежных авторов посвящены попыткам промоделировать поведение анионов в окружающей среде. Это объясняет, почему зарубежные авторы в качестве сорбентов избирают кристаллические ОГ.

С другой стороны, ОГ металлов являются одним из важнейших объектов химической технологии, как сырье для получения металлов, керамики и оптики общего и специального назначения, как катализаторы и носители катализаторов и наконец, как собственно сорбенты. Во всех этих случаях большое значение имеют дисперсность ОГ, конфигурация их частиц, электроповерхностные свойства. Они определяют каталитическую и сорбционную активность. Не менее важен вопрос о сорбционном загрязнении технологических продуктов оксигидроксидной природы сорбированными анионами, в связи с получением чистых оксидов.

Обзор по сорбции анионов был опубликован в 1981 г. [1]. За прошедшие годы появилось большое количество новых публикаций на эту тему, причем число публикаций о сорбции анионов, прежде относительно небольшое, увеличилось. Обзор литературы о сорбции неорганических веществ ОГ-сорбентами был опубликован также автором настоящей статьи в 1992 г. [2]. Сорбции анионов всегда уделялось гораздо меньше внимания, чем сорбции катионов. Обзор охватывает период приблизительно в 20 лет, с 1986 по 2005 гг.. Более ранние работы использованы только для сравнения или упоминания той или иной модели механизма, созданной ранее.

Недавно появился исчерпывающий обзор [3], посвященный сорбции катионов на ОГ металлов; в нем подробно описаны зависимости от реакции среды (рН) и природы фонового электролита, а также наиболее употребительные современные модели механизма сорбции: поверхностного комплексообразования (МПК) и модели MUSIC (многоцентрового комплексообразования, MUltiSite Complexation model). Применение этих моделей к сорбции анионов рассмотрено в разделе II предлагаемого обзора, который, в сочетании с обзором [3], позволит лучше понять общие закономерности и механизмы сорбции ионов. Важно подчеркнуть, что во всем мире уже достаточно давно отказались от представления о сорбции ионов оксигидроксидами как об ионном обмене, хотя некоторое внешнее сходство имеет место. Автор считал своей задачей осветить современные теоретические воззрения, поэтому в обзоре не рассматриваются такие вопросы, как синтез сорбентов и их технологические применения.

Содержание наиболее важных работ излагается в обзоре довольно подробно, чтобы дать читателю не только общие выводы, но и некоторые качественные и количественные данные для отдельных анионов и сорбентов. Обзор не претендует на исчерпывающую полноту, но работы, представленные в нем, являются типичными для настоящего времени и характеризуют уровень сорбционных исследований в различных странах и научных школах.

Методы экспериментального исследования и современные подходы к моделированию сорбционных процессов

Основными методами экспериментального исследования процесса сорбции являются: изучение зависимостей величины сорбции A (Под величиной сорбции A подразумевается количество сорбата, сорбированного единицей массы или поверхности сорбента, выражается в моль \cdot г $^{-1}$ или в моль \cdot м $^{-2}$) от рН равновесного раствора – дисперсионной среды в суспензии (рН_{суп}) и от равновесной

концентрации сорбата (сорбтива) C_p при постоянной температуре в статических условиях, что дает сорбционные фронты и изотермы сорбции, соответственно. Сорбтивом называется вещество, которое сорбируется, но еще не находится на поверхности сорбента, сорбатом - то, которое уже сорбировано, хотя это подразделение употребляется достаточно редко, чаще употребляется понятие «сорбат» для обеих форм, что и сделано в последующем тексте.

Модели механизма сорбции оценивают с точки зрения соответствия их этим данным. Авторы цикла работ [4-15], разработавшие модель CD-MUSIC (многоцентрового комплексообразования с распределением заряда, Charge Distribution MultiSite Complexation model), называют это приближением (adjustment). Дополнительные данные, такие как зависимость A от природы и концентрации фонового электролита, измерение изменений $pH_{суп}$ за счет перераспределения протонов при сорбции между раствором и поверхностью твердой фазы, изучение конкурентной сорбции разных ионов, а также спектроскопические данные о состоянии сорбированных ионов используются, чтобы уточнить модель. Успех модели, особенно в многокомпонентных системах, зависит от корректного описания сорбционных реакций на молекулярном уровне. В настоящее время сорбцию принято рассматривать как образование комплексных соединений сорбата с поверхностными группами (сорбционными центрами, СЦ) сорбента (сорбционный или поверхностный комплекс, ПК). Как и в классической координационной химии, применяется понятие о внутри- и внешнесферных комплексах. При установлении механизма сорбции задача сводится к тому, чтобы определить, какой анион сорбируется внутри- или внешнесферным образом. По определению, внутрисферные (ВТ) комплексы образуются, если имеет место химическая связь между сорбированным анионом и поверхностным ионом металла, образующего ОГ. Во внешнесферных (ВШ) комплексах сохраняется гидратная оболочка сорбированного иона, и молекула воды отделяет его от иона металла на поверхности. Главной движущей силой ВШ-сорбции является притяжение противоположных зарядов, возможно, с участием поверхностной воды или гидроксидов как доноров протона для водородной связи.

Традиционно при моделировании механизмов сорбции западная школа исследователей уделяет большое внимание состоянию заряженной поверхности сорбента, что было отмечено еще в обзорах [2,3]. Почти во всех рассмотренных ниже работах пользуются понятием «точки нулевого заряда (ТНЗ)», которое было введено Парксом и де Бруином [16]. Иногда, хотя довольно редко, это состояние поверхности называют «точкой нулевого солевого эффекта» (ТНСЭ) [17]. Авторы [16] четко отделили это понятие от понятия «изоэлектрической точки» и определили как такое состояние поверхности, когда число поверхностных положительно и отрицательно заряженных центров одинаково (для ОГ эти центры образованы протонами и гидроксильными группами). Это представление было в дальнейшем развито различными авторами. В одной из последних работ на эту тему [18] подчеркивается, что положение ТНЗ ($pH_{ТНЗ}$) определяет сродство поверхности к ионным сорбатам.

Поскольку основные факторы, влияющие на сорбцию – это pH среды, концентрация сорбируемого иона, концентрация и природа электролита и природа сорбента, хорошая модель должна быть способна принять во внимание все эти факторы. Модели, описывающие сорбцию, различаются формой записи поверхностных реакций и описанием пограничного слоя, разделяющего сорбент и раствор сорбата. В работе [19] проведено сравнение трех наиболее широко применявшихся в 1980-х гг. моделей сорбции ионов на заряженных поверхностях

неорганических сорбентов, главным образом ОГ. Все эти модели описывали распределение ионов между поверхностью сорбента и раствором и различались числом плоскостей внутри двойного электрического слоя (ДЭС), на которых происходит сорбция, и записью поверхностных реакций. Во всех трех моделях отказались от представления о простой пропорциональности между потенциалом и зарядом поверхности и предусматривали наличие на поверхности нейтральных OH-групп. На рис.1 схематически представлены три модели ДЭС. Одноплоскостная модель (1-слойная) основана на трех основных положениях: 1) все специфически сорбируемые ионы расположены в одной плоскости и обладают одинаковым потенциалом; 2) природа фонового электролита не имеет значения; 3) продукты взаимодействия ионов с центрами поверхности ($-\text{SOH}$, $-\text{SO}^-$, $-\text{SOH}_2^+$) записываются, например, как: $-\text{SH}_2\text{PO}_4$ и $-\text{SHPO}_4^-$ и т.д. В уравнения констант равновесия всех поверхностных реакций включается множитель $\exp(-n\psi F/RT)$, где ψ – электрический потенциал в плоскости сорбции. Поскольку, согласно этой модели, ионы на поверхности замещают друг друга, в балансе зарядов используется сумма зарядов поверхностных (сорбционных) центров (СЦ). Эта модель не учитывает влияния ионной силы, нереалистична, поскольку ионы любого размера размещаются здесь в одной и той же плоскости, и не универсальна (так, она описывает сорбцию фосфат-ионов, но не описывает сорбцию фторида и т.д.)

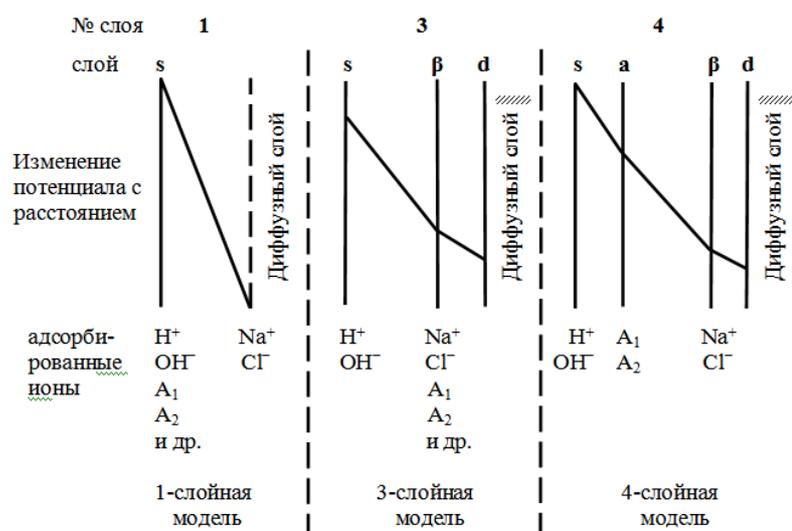


Рис.1. Диаграмма, представляющая три модели границы раздела между раствором и поверхностью, на которой адсорбируются ионы [19]. В каждом случае объем адсорбента находится слева, а раствора – справа. Диаграмма показывает главные плоскости, где расположены индивидуальные разновидности ионов, и изменение электрического потенциала с расстоянием

Трехплоскостная (3-слойная) модель предусматривает, что протоны и гидроксогруппы располагаются в отдельной, наиболее отдаленной от раствора внутренней плоскости s , в следующей плоскости β располагаются сорбированные ионы и ионы фонового электролита, и за плоскостью d (рис.1) начинается диффузный слой. Предполагается, что на поверхности возникают образования: $-\text{SOH}_2^+$ - A^{2-} , $-\text{SOH}_2^+$ - HA^- и т.д. В уравнения констант сорбционного равновесия включается член $\exp((\psi_\beta - \psi_0)F/RT)$. Эта модель описывает влияние сорбции на электрофоретическую подвижность частиц в суспензии и влияние ионной силы на

сорбцию. Ее недостатки: во-первых, ионы с разными размерами, зарядами и разной степенью гидратации располагаются в одной и той же плоскости; во-вторых, она рассматривает поверхностные центры, как если бы они были свободными молекулами.

Значительное усложнение этой модели привело к созданию 4-слойной модели, которая основана на следующих основных положениях: 1) протоны и гидроксо-группы располагаются в отдельной, наиболее отдаленной от раствора внутренней плоскости s ; 2) в непосредственной близости к ней находится плоскость a , где расположены сорбированные ионы; 3) в плоскости β повышенная концентрация ионов фонового электролита; 4) за плоскостью d находится диффузный слой. Поверхностные центры в 4-слойной модели записываются как $S(OH_2)_2^+$, $S(OH)OH_2^0$, а сорбционные комплексы – как $S(OH)A^-$ или $S(OH_2)A^0$. Для многозарядного ионного сорбата модель допускает взаимодействие сорбента со всеми существующими в растворе его формами, но эксперимент показывает, что некоторые из них являются предпочтительными.

Авторы [19] проверили соответствие всех трех моделей экспериментальным данным для фосфат-, фторид-, сульфат- и силикат-анионов. Описан математический расчет изотерм сорбции. Показано, что изотермы сорбции фосфат-ионов на гетите, рассчитанные даже по 1-слойной модели, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными, но рН-зависимость сорбции A удовлетворительно описывается только 4-слойной моделью. Изотермы сорбции фторид-иона на начальном участке хорошо описываются 4-слойной моделью, но в области $A > 6$ мкмоль·м⁻² экспериментальные значения при рН 4 и 5 значительно выше расчетных. Для силикат-иона рН-зависимость хорошо описывается только 4-слойной моделью, а для сульфат-иона во всех трех случаях описание рН-зависимости очень сходное и неудовлетворительное. Авторы [19] отметили, что для хорошего соответствия расчетных данных эксперименту требуется много разных и довольно произвольных допущений, и ни одна из рассмотренных моделей не достаточна сама по себе.

Пытаясь создать непротиворечивую модель, учитывающую все основные вышеперечисленные факторы, влияющие на сорбцию, 4-слойную модель ДЭС [19] дополнили обобщенным уравнением Ленгмюра [20]. Для этого суммировали уравнения для всех присутствующих в растворе разновидностей сорбата, например, для фосфат-ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Максимальная сорбция $A_{\text{макс}}$ всех трех анионов наблюдалась при рН 3 и составляла 0.00243 ммоль·м⁻² для фосфата, 0.00174 для цитрата и 0.00271 для селенита, что соответствует 1.46, 1.05130 и 1.63 ионов·нм⁻², соответственно. Значение рН 3 часто встречается в работах как граничное, поскольку при более низких рН оксигидроксидные сорбенты теоретически могут начать растворяться. Формы изотерм сорбции весьма близки к Ленгмюровской. С увеличением рН среды A всех ионов падает в несколько раз, и для селенита почти до 0 при рН 12. ТНЗ в результате сорбции анионов смещается в кислую область: от 8.5 в 0.1 М NaCl для свободного гетита до 4.3 и 5.1 при $A_{\text{макс}}$ фосфата и цитрата, соответственно. Полученные результаты хорошо описываются принятой моделью, расчетные изотермы и рН-зависимости хорошо совпадают с экспериментальными, однако это совпадение имеет место, только если принять, что сорбируется форма HPO_4^{2-} и частично протонированный цитрат-анион.

Отвлекаясь от обсуждаемой модели, можно заметить следующее. Во-первых, и для фосфата и для цитрата $A_{\text{макс}}$ наблюдается в области рН 3, где в растворе доминирует $H_2PO_4^-$ и дважды протонированный цитрат-ион. Во-вторых, $A_{\text{макс}}$ во всех трех случаях значительно ниже, чем удельное содержание ОН-групп на гетите (см. [21]) и, наконец, A обратно пропорциональна размеру и заряду аниона. Не наводит

ли это на мысль, что многозарядные анионы занимают несколько СЦ, и что на единицу заряда расходуется 1 СЦ? Тогда в области рН 3 протонированным однозарядным анионом H_2PO_4^- требуется по одному СЦ из имеющихся реакционноспособных; в области рН 7-10 анионом HPO_4^{2-} – уже 2, при рН > 10 – 2 или 3, т.к. появляются ионы PO_4^{3-} , и если число занимаемых СЦ сорбента постоянно, сорбция уменьшается. Такое предположение хорошо согласуется с предложением [22] выражать сорбцию в моль-центрах г^{-1} . (Моль-центр – количество сорбционных центров, численно равное числу Авогадро).

Наиболее произвольными в рассмотренных моделях были допущения о природе СЦ [4]. Например, считалось, что реакционноспособным является только один центр, который и ответствен за адсорбцию протонов и перезарядку поверхности. Авторы цикла работ [4-15] и сорбционной модели CD-MUSIC, чтобы устранить этот недостаток, рассматривали гетерогенную поверхность и различные поверхностные группы для разных кристаллических граней ОГ-минералов (гиббсит, гетит, гематит и рутил), чтобы уточнить представление о природе СЦ. Показано, что константы сродства поверхностных групп к протону могут быть лучше оценены с использованием кристаллографических данных. На плоскостных гранях гиббсита присутствует только одна разновидность СЦ, реакционноспособных только при рН > 9, а на реберных – 2 разновидности, реакционноспособных во всем интервале рН. Игольчатые кристаллы гетита имеют 3 разновидности граней (рис.2): 100, 001 и 010, которые содержат, соответственно, 3.3, 8.6 и 7.1 центров нм^{-2} [5].

Авторы [4-15] отказываются от рассмотрения ионов как точечных зарядов и используют концепцию Полинга о распределении зарядов [6]. Заряд поверхности зависит от того, насколько заряд поверхностных атомов кислорода компенсирован зарядом центральных ионов. Формальная валентность связи (bond valence, Pauling bond valence concept) равна заряду катиона, деленному на его координационное число (КЧ): $v = z/\text{КЧ}$. Так, для железа в гетите при октаэдрической координации $v = +3/6 = +1/2$. Поверхностный кислород может быть координирован 1, 2 или 3 атомами железа (моно-, би- или трикоординированный кислород), в соответствии с чем при полном протонировании образуются группы $\text{MeOH}_2^{+1/2}$, $\text{Me}_2\text{OH}_2^{+1}$ и $\text{Me}_3\text{OH}^{+1/2}$, а при неполном – $\text{MeOH}^{-1/2}$, Me_2OH^0 и $\text{Me}_3\text{O}^{-1/2}$. В зависимости от рН_{суп} образуется положительно или отрицательно заряженная поверхность, заряд которой компенсируется противоионами из раствора.

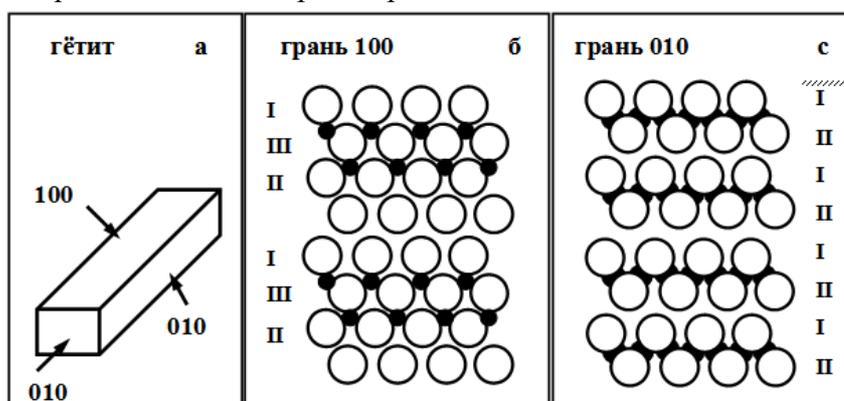


Рис.2. Схематическое представление морфологии игольчатых кристаллов гетита (а) и структуры поверхности граней 100 (б) и 010 (в) [5]. Малые кружки представляют ионы железа, расположенные ниже поверхностных групп О, ОН, ОН₂, которые показаны большими кружками. Ряды моно-, би- и трикоординированных поверхностных групп обозначены I, II и II, соответственно

В соответствии с гипотезой [6], гидратированные ионы не могут подходить вплотную к поверхности из-за гидратной оболочки, в результате чего образуется пустой слой Штерна. Протоны сорбируются в нулевой плоскости, а противоионы концентрируются в диффузном слое, и их концентрация с удалением от поверхности убывает по экспоненциальному закону (рис.3). Поверхностный заряд σ_0 нейтрализуется зарядом ДЭС σ_d . ДЭС включает в себя пустой слой Штерна, который можно рассматривать как плоский конденсатор, и диффузный слой, в котором локализованы противо- и ко-ионы. Слой Штерна ограничен двумя электростатическими плоскостями. Электростатическая плоскость в начале диффузного слоя обозначена как d-плоскость. Электростатический потенциал ψ и концентрации ионов электролита C_c и C_a являются функциями расстояния от поверхности. Хотя поверхностный заряд σ_0 представлен на рис.3 в виде прямоугольника с определенной площадью, теоретически он локализован в точечной позиции на оси абсцисс, т.е. в плоскости, а не в слое. Концентрация противоионов у границы пустого слоя может быть очень высока, что способствует образованию ионных пар с поверхностными группами. Если сорбированный ион отделен от поверхностных групп лигандами или молекулами воды, то образуется ВШ-комплекс (рис.4). На рис.4 ВШ-комплексы представлены в положении, определяемом минимальным расстоянием, на которое гидратированные ионы могут подойти к плотноупакованной металл-гидроксидной поверхности, и рассматриваются, подобно ионам в диффузном слое, как точечные заряды. ВТ-комплекс смыкается с поверхностью, проникая через слой Штерна и образуется путем лигандного обмена, имеет общие с поверхностью лиганды, присутствуя на тех же электростатических позициях, что и поверхностные ионы кислорода. Другие лиганды ВТ-комплекса представляются локализованными в плоскости внутри слоя Штерна, обозначенной как l-плоскость.

Образование внутрисферных комплексов соответствует специфической сорбции. Образование моодентатного поверхностного комплекса, например, для фосфат-иона, выражается уравнением:

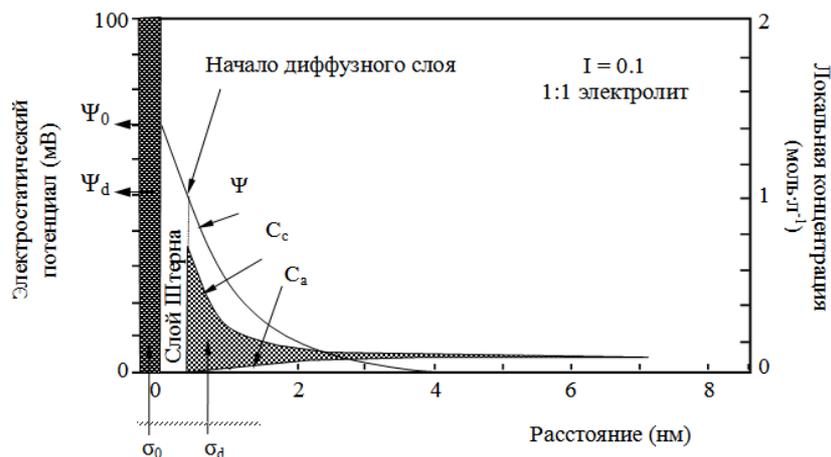


Рис.3. Пример расчетного распределения заряда на поверхности, сделанный на основе базовой модели Штерна[6]

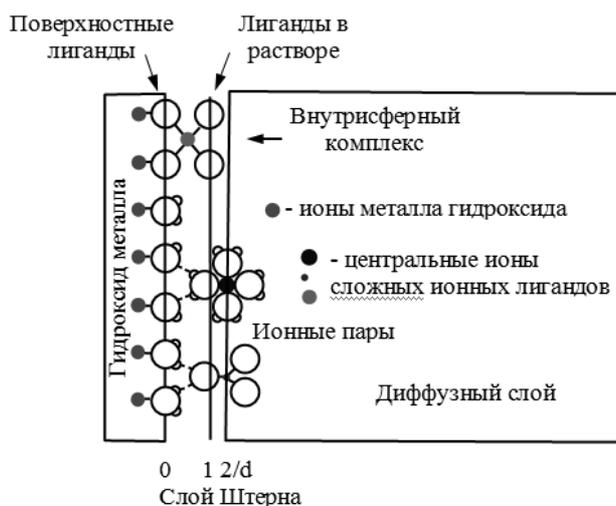
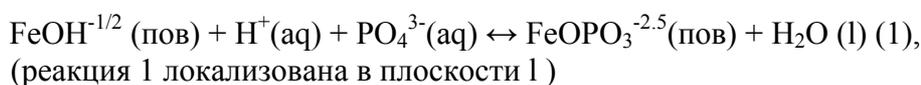
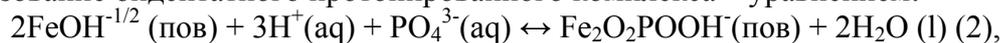


Рис.4. Схематическое представление внешне- и внутрисферных комплексов на поверхности [6]



а образование бидентатного протонированного комплекса – уравнением:



По этим уравнениям, вводя мольную долю поверхностных комплексов

$$\Theta_i = \frac{S_i}{N_{s,j}} \quad (3),$$

где S_i – поверхностная концентрация комплексов, а $N_{s,j}$ – количество центров вида j , вычисляют константы комплексообразования, например, для уравнения 1:

$$K_1 = \frac{\Theta_{\text{FeOPO}_3^{-2.5}}(\text{H}_2\text{O})}{\Theta_{\text{FeOH}}(\text{H}^+)(\text{PO}_4^{3-})} \quad (4) \text{ и т.д.}$$

Вопрос о природе СЦ связан с вопросом о ТНЗ поверхности. Значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ одних и тех же ОГ сильно различаются в зависимости от условий приготовления (и даже у разных авторов при одном и том же способе приготовления, табл.1). $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ характеризует поверхность, трактуя ее как однородную, вопреки действительности. Таким образом, ТНЗ не дает прямой информации о протонном средстве поверхностных групп. Наблюдаемое значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ определяется суммой вкладов от всех кристаллических плоскостей. Например, если расчетное значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ для плоскостей гетита 001 и 010 составляет 10.6, то для плоскости 100 – 7.5, а суммарное значение для кристаллов – 10. Это значение намного выше, чем обычно определяется для гетита; вероятно, имеет значение и соотношение удельных поверхностей ($S_{\text{уд}}$) граней, которое может изменяться при изменении размеров кристаллов (при измельчении). Для гематита заряд развивается в основном за счет монокоординированных ОН-групп [5,6]. На поверхности гетита доминируют группы $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$, что выражается в высоких значениях $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гетита, равных (9 ± 0.5) и соответствует высоким значениям констант протонирования этих групп. На одну кристаллическую ячейку гетита приходится 3 группы $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$ и по одной группе $\text{FeOH}(\text{H})$ и $\text{Fe}_2\text{OH}(\text{H})$. Синтетический гетит с высокой воспроизводимостью получали медленным щелочным гидролизом раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с последующим старением при pH 12 и 60°C в течение 90-110 ч и очисткой диализом в течение 2

недель (табл.1). Экспериментальные и расчетные результаты хорошо совпадают. Модель позволяет одновременно описывать влияние на сорбцию и заряд поверхности концентрации, рН и ионной силы. Приведены данные ИК-спектроскопии о зависимости разновидностей сорбированных форм фосфата от рН и величины сорбции [6]. Вопрос о воспроизводимости свойств гелей ОГ является дискуссионным. Так, работы школы В.И.Сухарева, например, [23-25], базируются на предположении о принципиальной невоспроизводимости свойств оксигидроксидов, получаемых через стадию гелеобразования.

Модель CD-MUSIC детализировали и уточняли [7,8] с позиций представления о неравноценности связей Me-O в гетите, гематите, корунде, рутиле и анатазе [7] и на примере трех ОГ железа: гетита, лепидокрокита и гематита [8]. Согласно модели, протонное сродство поверхностной группы прямо связано с суммой полингových связевых валентностей координирующих их ионов металла: $\log K_H = f(ns)$, где n – число ионов металла, координированных с поверхностной OH-группой, что позволяет предсказывать значения констант сродства к протону K_H . Предсказанные значения использованы в модельных расчетах кривых заряжения поверхности ОГ $q = f(pH)$. Было показано, что только реакции протонирования 2-х групп, а именно $FeOH^{-1/2}$ и $Fe_3O^{-1/2}$, вносят существенный вклад в заряд поверхности. Выведена взаимосвязь [8] между долей одного из этих центров и ТНЗ. Для высокой доли $FeOH^{-1/2}$ предсказанная ТНЗ высока ($pH > 9.5$), и наоборот ($pH < 5$). Для равных долей этих групп ТНЗ находится между рН 5 и 9.5. Но кривые заряжения поверхности гетита не описываются данной моделью, что заставило уточнить ее с большим учетом деталей структуры сорбента. Согласно концепции Полинга, заряд равномерно распределяется при одинаковых расстояниях в координационном окружении. Соотношение между актуальной связевой валентностью s_{i-j} и длиной связи R_{i-j} , согласно Брауну [26]:

$$s_{i-j} = \frac{e \exp(R_{i-j} - R_{0,i-j})}{0.37} \quad (5)$$

где R_{i-j} – параметр, зависящий от иона, а 0.37 – найдено эмпирически как лучший параметр для всех видов связи. Значения $R_{0,Fe-O}$ рассчитаны для 3 индивидуальных кристаллических структур [8]: гетита, лепидокрокита и гематита. Исходя из полученных длин связей, были рассчитаны константы сродства к протону для различных поверхностных групп состава FeO , Fe_2O и Fe_3O . Для каждого типа групп в каждом минерале рассчитаны кривые заряжения, которые сопоставлены с экспериментальными кривыми. Наилучшее согласие в ходе кривых и значениях $pH_{ТНЗ}$ получено для гематита, а наибольшее расхождение – для гетита (~ 0.5 ед.рН). Таким образом, уточненная модель CD-MUSIC позволяет достаточно хорошо предсказывать ТНЗ. Химическая гетерогенность поверхности, по теории CD-MUSIC, создается разницей в насыщении поверхностного кислорода из-за различий в числе и длине связей металла и водородных связей.

Использование моделей связывания и макроскопических данных не обеспечивает полного понимания реально существующих механизмов. Термодинамически верные модели поверхностного комплексообразования могут иметь ограничения. Так, не очевидно, что модель, которая правильно описывает рН-зависимость сорбции какого-то компонента в простой системе, будет справедлива для многокомпонентной системы с его участием, т.к. при конкуренции очень важен тип, количество и электростатический вклад СЦ. Модель CD-MUSIC позволяет правильно рассмотреть, по крайней мере 3 вопроса: структуру поверхностных (сорбционных) комплексов (ПК), характер электростатического взаимодействия и

тип и поверхностную концентрацию СЦ, обращая особое внимание на их сродство к протонам [9]. Для обоснования модели рассмотрена конкурентная сорбция оксианионов (фосфат, арсенат и селенит), для которых имеются спектроскопические данные о природе ПК. Они указывают на образование трех ПК на гетите: монодентатного FeOPO_3 и двух бидентатных – $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$. В первом случае доля заряда, относящаяся к поверхности, составляет 0.25, во втором – 0.5 и в третьем – 0.6. Показано, что главный фактор, контролирующей конкуренцию между разными формами связывания одного компонента - это рН среды. Найдено, что непротонированные бидентатные ПК доминируют в среднем диапазоне рН, при низких рН встречаются только протонированные бидентатные, а при высоких рН – доминируют монодентатные. На нейтральной поверхности, в ТНЗ относительное присутствие моно- и бидентатных форм фосфата м.б. оценено с использованием уравнений:



$$K = \frac{\{\text{FeOPO}_3\}\theta_{\text{H}}}{\{\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2\}(\text{H}_2\text{O})} \quad (7)$$

где θ_{H} – относительная поверхностная концентрация $\text{FeOH}_2^{+1/2}$. В ТНЗ при малых заполнениях поверхности $\theta_{\text{H}} = 0.5$, т.е. присутствуют равные концентрации $\text{FeOH}_2^{+1/2}$ и $\text{FeOH}^{-1/2}$. Константа сродства K была рассчитана из данных работы [4] и составила $10^{0.8}$. Отсюда соотношение моно- и бидентатных форм сорбата равно 12, т.е. образование монодентатных форм предпочтительно. Они же предпочтительны при высоких рН, а при низких, напротив, бидентатные. Это связано с деталями электростатического взаимодействия (в бидентатных ПК отрицательный заряд расположен ближе к поверхности, чем в монодентатных). При положительном заряде поверхности предпочтительны те формы, которые вносят на поверхность наибольший отрицательный заряд, т.к. это увеличивает энергию притяжения. При отрицательном заряде поверхности предпочтительны формы, которые обеспечивают максимальное расстояние между поверхностью и отрицательно заряженным лигандом, т.е. уменьшают энергию отталкивания, стало быть, монодентатные комплексы. (Однако все эти выводы как-будто не согласуются с обычным видом рН-зависимости величины A для большинства анионов). Относительное содержание монодентатных форм ПК уменьшается по мере насыщения поверхности анионами, что подтверждают спектроскопические данные для фосфат-, арсенат- и хромат-ионов [9]. По мере насыщения поверхности анионами на внешней плоскости слоя Штерна (рис.3) накапливается отрицательный заряд, и предпочтительно образование тех форм, которые вносят меньший отрицательный заряд на эту плоскость, т.е. бидентатных. Насыщение поверхности также способствует образованию протонированных форм ПК. При низких рН положительный заряд поверхности частиц уменьшается за счет сорбции отрицательно заряженных ионов. Для фосфата наблюдается увеличение сорбции при высоких рН с увеличением ионной силы, т.к. ионы электролита экранируют отталкивание между отрицательно заряженной поверхностью и фосфат-ионами. Поведение фосфата и арсената в растворах и при сорбции очень сходно, и аналогичны типы поверхностных комплексов. При рН 8 на поверхности гетита доминирует бидентатный ПК $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$, и при низких заполнениях поверхности наблюдается также монодентатный ПК FeOAsO_3 . Вычисленные константы сродства для арсената чуть ниже, чем для фосфата, однако при совместном присутствии эти анионы способны снижать сорбцию друг друга, в зависимости от того, концентрация которого из них выше. При повышении концентрации фосфата снижается сорбция

арсената, и наоборот. Селенит-ион образует ПК $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SeO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SeOH}$. Величина ионной силы практически не влияет на сорбцию селенита. Наблюдается сильная зависимость сорбции селенита от pH среды: при исходной концентрации селенита $0.001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в интервале pH 6-9 $A=100\%$, при pH 9 A начинает уменьшаться, при pH 10 $A=95\%$, при pH 11 $A=40\%$, а при pH 12 $A \approx 0$. Использование констант сродства не приводит к хорошему описанию конкуренции фосфата и селенита. Фосфат также подавляет сорбцию селенита и наоборот, как и в случае арсената. В области низких pH сорбция HSeO_3^- незначительна [9].

Изучена [10] взаимосвязь между микрораспределением заряда в ПК и зависимостью сорбции от pH среды методом определения протон-ионной сорбционной стехиометрии. Отношение между количеством протонов, принимающих участие в процессе сорбции (десорбции), и количеством сорбированного иона, как правило, нестехиометрическое и изменяется с изменением pH, ионной силы и степени заполнения поверхности сорбента сорбатом. Экспериментальные и расчетные данные приведены на рис.5, схематические изображения ПК - на рис.4. Тот факт, что макроскопическое протон-ионное соотношение меньше стехиометрического, объясняют тем, что часть сорбированного заряда размещается на некотором расстоянии от поверхности, что приводит к ослаблению взаимодействия. Если анионы с разными зарядами образуют одноподобные ПК (что возможно для анионов, например, для PO_4^{3-} и CrO_4^{2-} , но не для PO_4^{3-} и SeO_3^{2-}), то стехиометрическое отношение для анионов с зарядом -2 и -3 будет близко к соответствующей величине для ионного обмена. Стехиометрия для анионов с одинаковым зарядом очень сходна для одноподобных анионов (фосфат, арсенат и ванадат, хромат, молибдат и вольфрамат, сульфат и селенат)[10]. Селенит, как анион с КЧ=3, отличается от анионов типа ЭO_4 . Макроскопическая протон-ионная сорбционная стехиометрия определяется в первую очередь электростатическим взаимодействием аниона с поверхностью и не зависит от внутренних констант образования ПК при условии, что присутствует только одна разновидность ПК.

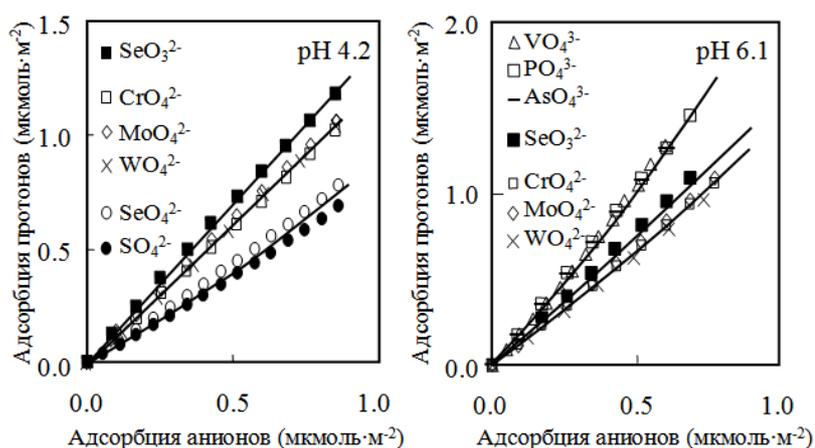


Рис.5. Потребление протонов как функция адсорбции анионов при pH 4.2 (а) и 6.1 (б) в 0.01 М растворе NaNO_3 [10]. Линии показывают результаты, предсказанные на основе РЗ по модели CD-MUSIC. Значками обозначены экспериментальные данные

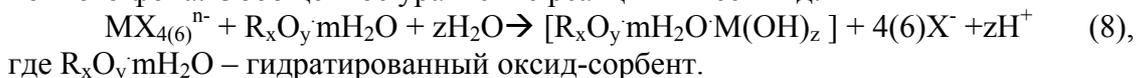
Интересно сопоставить приведенные в работах [4-10] результаты расчетов и экспериментов с результатами [22] определения удельного содержания ОН-групп на

поверхности ряда кристаллических оксидов (оксида алюминия, силикагеля, рутила, анатаза, полтораоксида хрома со структурой корунда, гематита, магнетита, диоксида марганца). Определение производили по количеству метана, выделившегося при взаимодействии реактива Гриньяра CH_3MgI с поверхностными ОН-группами оксидов в среде эфира. Оказалось, что, хотя $S_{\text{уд}}$ изучаемых оксидов различались более чем на 2 порядка (от 1 до $245 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), удельное содержание ОН-групп составляло от 0.95 до $3.30 \text{ моль} \cdot 10^{-5} \cdot \text{м}^{-2}$, что соответствует 6-20 $\text{ОН}_{\text{нм}^2}$ (наименьшее у аморфного SiO_2 , наибольшее у магнетита). Авторы [22] придерживались модели ионного обмена на ОН-группах и представляли образование гидроксогрупп на поверхности оксидов как взаимодействие поверхностных ионов O^{2-} с молекулой воды, в результате чего образуется пара гидроксидов, один из которых основного, а другой кислотного характера (диссоциативная хемосорбция). Таким образом, половина всех поверхностных ОН-групп имеет кислотный характер, а вторая половина - основной. Если считать правильным [4-10], что не все поверхностные центры принимают участие в сорбции, то данные [4-10] и [22] не слишком противоречат друг другу. К сожалению, развиваемые в работе [22] взгляды не проиллюстрированы на примере какого-либо сорбционного процесса. Тем не менее, на них стоит обратить внимание, поскольку реакция Гриньяра позволяет определить содержание ОН-групп на поверхности, независимо от их природы и поведения.

Одна из немногих отечественных работ на рассматриваемую тему [26] посвящена анализу влияния рН среды на специфическую сорбцию анионов на оксигидроксидах. Сорбция рассматривалась как замещение ОН-групп сорбируемыми анионами с образованием на поверхности внутрисферных координационных соединений, что отвечает теории МПК.

Итак, можно констатировать, что систематические исследования механизма сорбции анионов оксигидроксидами ведет главным образом голландская школа с целью разработки исчерпывающей модели сорбции на кристаллических ОГ. Им почти удалось создать такую модель – это модель CD-MUSIC. Однако все экспериментальные данные, на которых основана модель CD-MUSIC, получены для очень низких концентраций сорбата. Используемая в работах [4-15] область – 10^{-8} до $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Однако далеко не все исследователи пользуются этой моделью, вероятно, потому, что она требует большого числа дополнительных сведений о сорбенте. Кроме того, она не пригодна для описания целого ряда случаев.

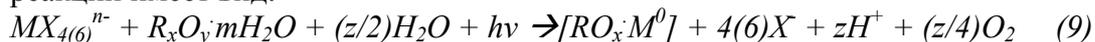
Примером такого случая является процесс гетерогенного гидролиза, изученный автором с сотр. В монографии [27] подробно описано систематическое исследование явления гетерогенного гидролиза комплексных анионов платиновых металлов (ПМ) $\text{MX}_{4(6)}^{n-}$, где М – Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, а X – Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , SO_4^{2-} , NO_2^- . Явление заключается в том, что в процессе сорбции на ОГ (гидратированных оксидах) РЗЭ комплексные анионы во времени распадаются с полным отщеплением лигандов, которые остаются в растворе, тогда как центральные ионы комплекса-сорбата осаждаются на поверхности сорбента в виде гидроксидов. Процесс является хемосорбцией с энергией активации 60-120 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ комплекса-сорбата. Скорость процесса имеет первый порядок по концентрации сорбата и сложным образом зависит от природы и концентрации ионного фона. Обобщенное уравнение реакции имеет вид:



Было также установлено, что гетерогенному гидролизу подвергается и комплекс золота AuCl_4^- , но эти данные не были опубликованы.

Другой большой цикл исследований по сорбции тех же анионных комплексов на гранулированных ксерогелях и кристаллических образцах диоксидов титана и циркония, был выполнен Симановой с сотр. Эти работы были закончены в конце 1980-х гг. [28,29]. Было установлено, что комплексные анионы $MCl_{4(6)}^{n-}$ быстро сорбируются на диоксидах титана и циркония, а затем подвергаются медленному гидролизу в фазе сорбента. Тот факт, что хлорид- и сульфат-ионы сильно подавляют сорбцию комплексных анионов, свидетельствует о физической природе сорбции. Была установлена взаимосвязь наблюдаемых в обоих циклах работ явлений [2,27], и предложено было считать, что физическая сорбция является первой стадией трехступенчатого процесса ГГ [2].

К числу работ с кристаллическими сорбентами относится также цикл работ [30-33], в котором изучали кинетику реакций фотовосстановления комплексов $MX_{4(6)}^{n-}$, где M – Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Hg, а X – Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, CNS⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, в водных суспензиях полупроводниковых оксидов титана и железа (анатаз, гематит и смесь гетита и гематита с дырочной проводимостью и синтетический аморфный TiO₂ с электронной проводимостью) под действием непрерывного спектра лампы ДРШ-250 (гетерогенный фотолиз). Скорость процесса зависит от температуры, исходной концентрации комплекса, концентрации оксида и фонового электролита в суспензии и природы оксида. Продуктами процесса являлись металлические фазы, прочно связанные с поверхностью оксидов $R_xO_y \cdot mH_2O$. Обобщенное уравнение реакции имеет вид:



Энергии активации процесса очень низки (≤ 20 кДж/моль комплекса); из вышеуказанных комплексов восстановлению не подвергаются комплексы рутения, осмия и иридия, а также Pt(CN)₄²⁻ и HgI₄²⁻. Как видно из ур.9, в процессе принимают участие все компоненты системы. Избыток лиганда в растворе подавляет гетерогенный фотолиз. Гетерогенный фотолиз и гетерогенный гидролиз являются конкурирующими процессами. При отсутствии УФ-освещения на использованных оксидах, за исключением аморфного TiO₂, протекает гетерогенный гидролиз, В последнем случае даже при УФ-освещении протекает ГГ, чему, очевидно, способствует очень высокая $S_{уд}$ аморфного TiO₂ (951 м²·г⁻¹), а также, возможно, электронная природа его проводимости. При отсутствии воды (в среде диметилформамида) этот процесс не идет. При увеличении исходной концентрации комплекса скорость гетерогенного фотолиза уменьшается, а при увеличении концентрации оксида в суспензии – возрастает; скорость зависит также от скорости перемешивания. Все это характерно для реакций, скоростьопределяющая стадия которых локализована на границе раздела фаз. Предложена модель механизма гетерогенного фотолиза, согласно которой нуклеофильные компоненты системы (вода, анионы электролита) сорбируются на электронных вакансиях освещенной поверхности оксидных частиц и стабилизируют их; за счет высвобожденных электронов протекает восстановление сорбированных комплексных анионов. В результате нарушения баланса электрических зарядов окисляются молекулы воды. Скорость процесса определяется скоростью образования и диффузии дырок, что объясняет низкие энергии активации процесса.

Работы [27-33] нетрадиционны как с точки зрения природы сорбата, так и в значительной степени - сорбента. Изученные в них процессы представляют особые разновидности сорбционных процессов и не могут быть описаны ни одной из вышеописанных моделей сорбции.

Экспериментальные исследования закономерностей сорбции анионов кристаллическими оксигидроксидами и природы сорбционных комплексов

Настоящий раздел состоит из двух частей: посвященной собственно сорбционным исследованиям, т.е. получению зависимостей величины сорбции от равновесной концентрации сорбата, от рН среды, природы и концентрации ионного фона, и части, посвященной изучению сорбционного комплекса инструментальными методами. Поскольку в ряде цитируемых работ содержится то и другое, в разделе III.2 приходится иногда возвращаться к работам, уже упомянутым в разделе III.1, и наоборот.

Сорбционные исследования

Подробно рассмотренная в разделе II модель CD-MUSIC основана на представлении о том, что сорбат образует с поверхностными гидроксилами внутри- или внешнесферные комплексы. Целесообразно вспомнить, как были заложены основы такого представления. Например, было установлено [34], что фосфат-, пирофосфат-, триполифосфат-, селенит-, силикат- и фторид-ионы сорбируются на ОГ специфически. Было высказано предположение, что сорбция должна происходить путем внедрения аниона в слой Гельмгольца, в первую координационную сферу иона металла на оксидной поверхности, путем замещения координированного гидроксила (механизм лигандного обмена). Эта концепция механизма сорбции анионов согласуется с тем фактом, что специфически сорбированные анионы не удаляются неспецифически сорбируемыми, тогда как обратное возможно.

При сравнительном исследовании [35] механизмов сорбции анионов на оксидах железа и хрома впервые было обращено внимание на различное поведение этих оксидов. Водная химия катионов Fe(III) и Cr(III) очень сходна, но скорости реакций замещения в комплексах Cr(III) много ниже, чем в комплексах Fe(III) [36]. Если сорбция идет по механизму лигандного обмена, то должно быть аналогичное различие в скоростях установления сорбционного равновесия. На примере сорбции фосфата нашли, что период установления сорбционного равновесия на Cr₂O₃ меньше 10 минут, тогда как на гетите - 5 часов. Авторы [35] сделали вывод, что на Cr₂O₃ наблюдается не лигандный обмен, а только первичная быстрая сорбция, очевидно, электростатическая, поскольку лигандный обмен на нем протекает крайне медленно.

Анионы традиционно подразделяются на сильно- и слабо сорбируемые на ОГ, причем это подразделение одинаково для всех наиболее изученных ОГ-сорбентов: ОГ железа, титана, циркония, хрома, алюминия и марганца. К сильно (специфически) сорбируемым относят фосфат и полифосфаты, арсенат, силикат, селенит, фторид, а к слабо (неспецифически) сорбируемым – галогениды (кроме фторида), сульфат, нитрат, селенат, и псевдогалогениды (CN⁻ и CNS⁻). Это подразделение не соответствует способности металлов ОГ к образованию классических комплексов с этими анионами. Так, для сильно сорбируемых арсената, силиката, селенита не характерны сколько-нибудь определенные комплексные соединения с железом, алюминием и хромом ни в растворе, ни в твердой фазе, тогда как, наоборот, псевдогалогениды образуют устойчивые комплексы с железом и хромом [36]. Так что переносить закономерности комплексообразования на сорбцию нужно с осторожностью.

Кроме рассмотренных выше работ, за рассматриваемый период относительно сорбции отдельных анионов появились следующие новые данные. Большое внимание и ранее, и в последние годы уделялось сорбции фосфат-иона, что столь

часто служит для создания теоретических моделей [9-13,20,34,35,37-39,78]. Наиболее интересной и окончательно установленной особенностью фосфата является то, что он (как и арсенат) сорбируется на ОГ во всей доступной области рН, т.е. и на положительно, и на отрицательно заряженной поверхности [6-13,20,37], что указывает на преобладание химических сил при сорбции над электростатическими. К тому, что уже изложено в разделе II относительно фосфат-ионов, можно добавить следующее. Величина сорбции A фосфата на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [37] при снижении рН уменьшается, зависимость A от рН представляет собой ломаную линию из 3-х участков: рН 2-4, 4-9 и 9-12. Максимальное значение A наблюдается при рН 4.5. Изотермы сорбции в интервале рН 2-9 описываются уравнением Ленгмюра, а при рН 10 и 10.5 имеют куполообразную форму. Фосфат-ион занимает на поверхности от ~ 0.4 при рН 2-6 до 1.4 центров nm^{-2} при рН 10-11. Влияние ионной силы на сорбцию фосфата практически отсутствует. Наибольшее взаимное влияние анионов наблюдается в области высоких рН среды [11]. При совместном присутствии фосфат сильно подавляет сорбцию сульфат- и цитрат-ионов, которые, напротив, мало влияют на сорбцию фосфата [11,12]. Сорбция кальция на гетите сильно возрастает в присутствии фосфата, и наоборот, но фосфат кальция на поверхности гетита не образуется [13]. С процессами, происходящими в окружающей среде с фосфат-ионом, связаны также работы [38,39]. Изучено влияние на сорбцию фосфат-ионов в засоленных почвах других анионов, содержащихся в этих почвах (сульфат, хлорид, карбонат, нитрат, бикарбонат) [38]. Было найдено, что в этих системах в наименьшей степени подавляют сорбцию фосфат-ионов карбонат- и нитрат-ионы, а в наибольшей – бикарбонат и сульфат. В природе образуются ОГ железа, видоизмененные под влиянием примесей. Изучена [39] кинетика сорбции фосфат-ионов на ОГ железа, образованных в присутствии цитрат-ионов из растворов перхлората железа в токе азота при рН 6 с последующим окислением кислородом воздуха. В этих условиях в отсутствие цитрата образуется смесь гетита с магнетитом, при концентрации цитрата $C_C = 0.001$ моль л^{-1} – лепидокрокит, при $C_C = 0.01$ моль л^{-1} – смесь лепидокрокита с аморфной фазой, при $C_C = 0.1$ моль л^{-1} – аморфная фаза. По мере увеличения примеси цитрата, (т.е. по мере увеличения доли аморфной фазы), скорость сорбции фосфат-ионов возрастает. При этом возрастает также $S_{\text{уд}}$ и $\text{pH}_{\text{ГНЗ}}$ ОГ.

Анионы с высоким сродством к сорбенту уменьшают сорбцию тех анионов, которые имеют равное или меньшее сродство. Взаимное влияние может быть вызвано как непосредственной конкуренцией за СЦ, так и изменением заряда поверхности. Эти факторы учитываются моделью CD-MUSIC [11,12]. Изучена конкурентная сорбция фосфат- и цитрат-ионов на гетите [12]. Цитрат-ион выбран для изучения как один из анионов слабых органических кислот, которые встречаются в природных системах, и подобно фосфату соответствующий трехосновной кислоте. Казалось бы, цитрат должен вести себя аналогично фосфату. Однако сорбция цитрата, выраженная в моль г^{-1} , меньше, чем фосфата, что, возможно, объясняется тем, что цитрат в изучаемой области рН занимает большее количество СЦ, чем фосфат. Для лимонной кислоты величины констант диссоциации различаются лишь на порядок (K_1 , K_2 и K_3 равны, соответственно, $4.1 \cdot 10^{-4}$, $1.7 \cdot 10^{-5}$ и $4.0 \cdot 10^{-6}$ [40]), и расчет показывает, что при рН 4 лимонная кислота диссоциирована по первой ступени на $\sim 90\%$ и на $\sim 15\%$ по второй, и целиком в области рН 12. Однако сорбция цитрата уменьшается с увеличением рН среды и при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ГНЗ}}$ не наблюдается. Цитрат в определенной мере влияет на сорбцию фосфата при их совместном присутствии в растворе: если его концентрация сильно превышает концентрацию фосфата, то сорбция фосфата уменьшается; фосфат,

напротив, сильно подавляет сорбцию цитрата во всем интервале концентраций. Эти данные говорят об образовании цитратом ВШ поверхностных комплексов, хотя конфигурация иона очень удобна для образования би- и тридентатного мостиковых комплексов. Остается полагать, что цитрат-ион слишком велик и гидратирован для образования ВТ-комплекса. Различия между поведением фосфата и цитрата не объясняются моделью CD-MUSIC.

Изучена [87] кинетика сорбции, изотермы и рН-зависимость сорбции фосфата на TiO_2 ; скорость описывается уравнением Еловича, а изотермы – уравнением Ленгмюра. При сорбции фосфат вытесняет с поверхности TiO_2 сорбированные карбонат-ионы. Это означает, что фосфат- и карбонат-ионы сорбируются на одних и тех же СЦ. Часть сорбированного фосфата может быть удалена с поверхности пленки TiO_2 посредством продолжительной промывки водой. Сорбция быстро возрастает почти до насыщения в течение ~ 15 мин, а затем медленно увеличивается в течение нескольких часов. Аналогично протекает десорбция. Изотермы сорбции имеют вид, характерный для сильно связываемого сорбата; константа уравнения Ленгмюра для изотермы, снятой при рН 2.3, равна $(3.9 \pm 0.8) \times 10^4$ лмоль⁻¹. Эта константа того же порядка величины, как вычислено для оксалата и пирокатехина на TiO_2 , которые дают значения K 10^4 – 10^5 лмоль⁻¹ для пирокатехина и дикарбоновых кислот, сорбированных на оксидах металлов. При увеличении рН среды сорбция фосфата уменьшается до 0 при рН 11.

Вопрос о механизме сорбции сульфат-ионов до сих пор остается спорным. Большое влияние ионной силы говорит о ВШ-механизме сорбции сульфат-ионов [11]. Аналогичные данные для ближайшего аналога сульфата – селенат-иона - также говорят о ВШ-механизме образования его сорбционных комплексов. Для сульфат-ионов влияние ионной силы доходит до полного подавления сорбции. Сорбция сульфата падает до 0 при рН 8-9; форма сорбционного фронта для сульфата показывает, что при сорбции преобладают кулоновские силы, а химические довольно слабы. При совместном присутствии сульфат мало влияет на сорбцию фосфата, а фосфат подавляет сорбцию сульфата. Это подтверждает отнесение фосфат-ионов к сильно сорбируемым анионам, а сульфат-ионов – к слабо сорбируемым. При изучении конкурентной сорбции сульфат-ионов и анионов слабых органических кислот (фталевой и хелидамовой) [41] на гетите было найдено, что сорбционные характеристики сульфата и органических анионов очень схожи. Сорбция всех трех сорбатов хорошо описывается даже 2-слойной моделью [19]. Сорбируемости сульфата и органических анионов сравнимы, и сульфат активно конкурирует с последними за СЦ гетита, особенно при низких рН. Сорбция в бинарных системах хорошо может быть оценена на основе этих данных.

Авторы [42] отмечают, что среди исследователей возобладала точка зрения, что хотя сульфат- и фосфат-ионы конкурируют за одинаковые СЦ, но сульфат сорбируется за счет образования ВШ-комплексов на положительно заряженных СЦ в основном за счет электростатических сил. Одни авторы объясняют сорбционное поведение сульфата образованием ВШ-комплексов [34,41,45], другие – ВТ [44,47,48,50,51]; допускается также их сосуществование [46]. Однако сильная зависимость сорбции от ионной силы и поверхностного заряда [42] свидетельствуют в пользу ВШ-координации. Эти выводы находятся в противоречии с данными ИК-спектроскопии [47,48] об образовании мостиковых внутрисферных бидентатных ПК на поверхности гетита и $Fe(OH)_3$ (см. раздел III.2). ВТ-механизм подтверждается также работой [49], однако фосфат и даже оксалат при совместном присутствии сильно подавляют сорбцию сульфата, а фосфат даже его десорбирует [42].

Хромат в стоках переработки ядерных отходов встречается вместе с оксалат-ионами [52,53]. Поэтому вопросы о сорбции хромата и оксалата часто рассматриваются совместно. Изучены равновесия сорбции (изотермы) и рН-зависимости сорбции хромат- и оксалат-ионов на гетите при совместном присутствии и по отдельности [52,53], а также влияние ионной силы (КСИ) на величину сорбции. Найдено, что $A_{\text{макс}}$ оксалат-ионов составляет 2.2, а хромат-ионов – 2.4 мкмоль·м⁻². Изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Зависимость A от рН имеет характерную S-образную форму (рис.6). Видно, что наклон сорбционного фронта для хромата круче, а максимум сорбции достигается при более высоких рН. Влияние ионной силы на сорбцию хромата и оксалата является промежуточным между сильным влиянием, которое она оказывает на сорбцию сульфата и селената, и слабым - для фосфата, арсената и селенита. Это свидетельствует о большом вкладе кулоновской энергии в общую энергию сорбции. Влияние ионной силы более заметно для оксалата. При совместном присутствии в области низких концентраций (0.01 и 0.05 ммоль·л⁻¹) эти анионы не влияют на сорбцию друг друга, вероятно, потому, что количество СЦ достаточно для них обоих, но в области концентраций > 1 ммоль·л⁻¹ сорбционные фронты, во-первых, сдвигаются в область низких значений рН, во-вторых, хромат в большей степени подавляет сорбцию оксалата, чем наоборот. Для существенного подавления сорбции хромата оксалатом необходимо, чтобы концентрация последнего превышала концентрацию хромата в 20 раз и более. Таким образом, хромат принадлежит к анионам, более сильно связываемым поверхностями оксигидроксидов, чем оксалат. Авторы [54,55] считают, что хромат и оксалат сорбируются на одинаковых СЦ, но не все центры пригодны для сорбции любых сорбатов. Экспериментальные данные обработаны с точки зрения МПК в сочетании с 3-слойной моделью ДЭС. Сделан вывод, что хромат и оксалат, подобно сульфату, образуют на поверхности ВШ-комплексы вида $=\text{SOH}_2^+ \cdot \text{A}^{2-}$ и $=\text{SOH}_2^+ \cdot \text{HA}^-$.

Сорбция хромат-ионов из разбавленных растворов соляной и азотной кислот [54] на силикагеле происходит быстро, равновесие устанавливается за ~10 мин. Величина сорбции возрастает с уменьшением рН_{суп}, и наоборот. Сродство хромат-ионов к поверхности TiO₂ сравнимо со сродством хлорид-ионов, которые составляют хромату заметную конкуренцию. Хромат-ионы сорбируются также на рутиле, несмотря на его малую S_{уд} [55]. В области рН_{суп} 2-10 найден максимум сорбции при рН 6, но при рН 10 A падает до 0. Сорбционное равновесие на рутиле устанавливается за 20-40 мин. Скорость сорбции практически не зависит от температуры, что свидетельствует о физической сорбции. Изотермы сорбции в этой системе описываются уравнением Фрейндлиха. Фосфат-, арсенат-, вольфрамат-, оксалат-, цитрат-, молибдат-, борат- и фторид-ионы подавляют сорбцию хромата в этой системе, хлорид, нитрат, ацетат, тиосульфат и роданид практически не влияют на сорбцию. При одинаковых значениях рН сорбция оксалата значительно выше, чем сульфата. Авторы [54] утверждают, что оксалат образует на поверхности гетита ВТ-комплексы.

Для молибдат-иона – аналога хромата и сульфата - известна работа [56], где изучено соосаждение катионов никеля и молибдат-анионов на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от рН среды. Сорбируемость обоих ионов возрастает при совместном присутствии, но, как и в случае соосаждения ионов кальция с фосфатом [13], их соединение (молибдат никеля) на поверхности не образуется. Изотермы сорбции молибдата близки к ленгмюровским. Согласно предложенной модели сорбции, молибдат-ионы сорбируются на СЦ, образованных одной гидроксильной группой и расположенных на внутренней плоскости ДЭС (см.3-плоскостную модель [19]). Как

и для других анионов, сорбция молибдата возрастает при уменьшении рН, но при низких рН образуются и сорбируются анионы изополикислоты $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Катионы никеля сорбируются на депротонированных гидроксильных центрах в той же части ДЭС, что и молибдат.

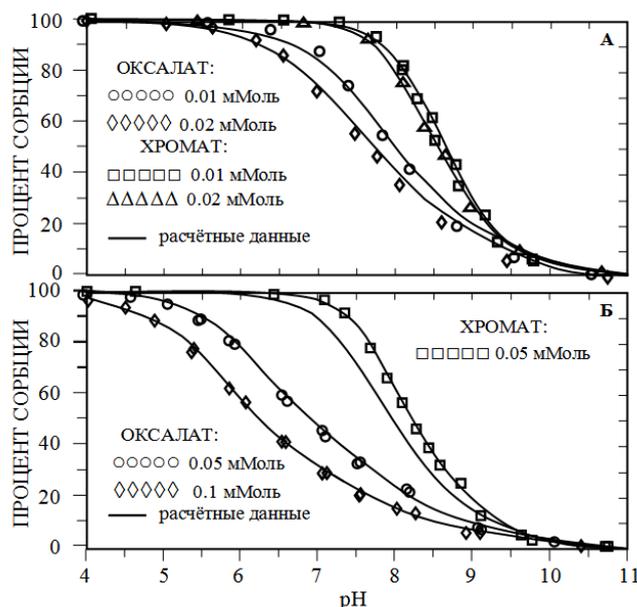


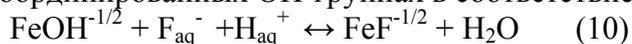
Рис.6. Зависимость сорбции хромат- и оксалат-ионов от рН среды [52]

При сорбции необходимо учитывать возможность сопряженных с нею окислительно-восстановительных реакций, на таких, например, сорбентах, как диоксид марганца [57] или манганит [58] в случае сорбции селенита и арсенита. Величины сорбции фосфат- и арсенат-ионов имеют близкие значения и уменьшаются с увеличением рН [59]. Хотя принято считать, что сродство фосфата к гетиту, гематиту и гиббситу выше, чем арсената, полученные в работе [59] данные как-будто свидетельствуют о обратном. Имеются работы о сорбции арсената на смешанных оксидах РЗЭ[60] и акаганеите[61] с высокой $S_{уд}$. Изотермы сорбции арсената на акаганеите описываются уравнением Фрейндлиха, и фосфат подавляет сорбцию арсената. Очевидно, что сродство арсената к акаганеиту ниже, чем к гетиту.

В качестве фоновых электролитов используются электролиты типа 1-1. Принято считать, что однозарядные ионы электролитов сорбируются, образуя ВШ-комплексы. Однако, влияние фонового электролита сильно зависит от природы его аниона при одном и том же катионе. Например, влияние хлорида на сорбцию сульфат-иона значительно выше, чем нитрата [14]. Сродство однозарядных анионов к поверхности сильно различается, особенно при положительно заряженной поверхности. Сродство анионов к поверхности гетита убывает в ряду: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. В аналогичном исследовании с использованием оксида алюминия в качестве сорбента [62] и перхлоратного ионного фона сорбция галогенид- и оксигалогенид-ионов, кроме фторида и перйодата, сильно зависит от рН и уменьшается с уменьшением положительного заряда поверхности, и наоборот. В нейтральных и щелочных растворах сорбция этих анионов отсутствует. Фторид же и перйодат сорбируются не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной среде, и сорбция ($0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) почти не зависит от рН. Получен ряд сродства анионов к поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в кислой среде: $\text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{ClO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{IO}_4^- < \text{F}^-$. Сделан вывод, что все эти ионы, кроме IO_4^- и F^- , образуют с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ВШ-

комплексы. При изучении сорбции галогенид-анионов на природном каолините [63] установлено, что сродство хлорида к каолиниту крайне низкое, ленгмюровские изотермы сорбции фторида, бромид и йодида очень похожи друг на друга. Имеет место обычная для анионов рН-зависимость: сорбция уменьшается с ростом рН среды. Сорбция рассматривается как VIII-комплексобразование. Наиболее сильно сорбируется фторид, несколько подавляя сорбцию остальных галогенид-анионов. Зависимость сорбируемости от природы аниона: $F^- > I^- > Br^- \gg Cl^-$, что не вполне совпадает с рядом, полученным для $\gamma-Al_2O_3$ [62].

В связи с работами [14,62,63] интересно более подробно остановиться на сорбции фторид-иона на гетите [15]. С фторид-ионом со-сорбируются протоны, причем отношение сорбции ионов $H/F \approx 0.65$. Изотермы сорбции сходны с ленгмюровскими, но не вполне отвечают уравнению Ленгмюра. $A_{\text{макс}}$ фторида при постоянной $C_p=0.01$ моль \cdot л $^{-1}$ достигает 8 мкмоль \cdot м $^{-2}$. Такое высокое значение сорбции объясняют образованием соединения FeF_3 на поверхности. При $pH \geq 4$, когда это явление исключается, $A_{\text{макс}} = 4$ мкмоль \cdot м $^{-2}$, что соответствует содержанию СЦ 2.4 нм $^{-2}$. С увеличением ионной силы A фторида сильно возрастает, но скорость сорбции снижается. Сорбция фторида происходит главным образом на монокоординированных ОН-группах в соответствии с уравнением:



$A_{\text{макс}}$ на монокоординированных центрах гетита несколько ниже, чем должно соответствовать их усредненному для всех кристаллических граней значению 3.45 нм $^{-2}$, или 5.75 мкмоль \cdot м $^{-2}$, но при высоких концентрациях F^- в сорбции принимает участие некоторое количество бикоординированных групп. Хорошо выраженные максимумы на кривых рН-зависимости для сорбции F^- отсутствуют, и сорбция резко уменьшается с повышением рН, до 0 при рН 8.5 даже при максимальной концентрации фторида, что не согласуется с механизмом VT-сорбции, и что пока бессильно объяснить модель CD-MUSIC. Из числа однозарядных анионов F^- сорбируется наиболее сильно.

Поскольку в атмосфере постоянно присутствует углекислый газ, а в природных водах – карбонат- и бикарбонат-ионы, вопрос о сорбции карбонат-ионов, которые являются структурными аналогами селенит-ионов, имеет первостепенное значение. Работы, посвященные этому вопросу, встречаются редко; здесь будут рассмотрены 6 таких работ [64-67,93,118]

Присутствие карбонатов в природных водах контролирует уровень содержания в них катионов цветных металлов посредством своего влияния на сорбцию последних на оксидных минералах [64]. Изучена [64] сорбция CO_2 (карбонатов) на гетите в зависимости от $pH_{\text{суп}}$ в присутствии ионного фона 0.1 моль \cdot л $^{-1}$ $NaClO_4$, а также сорбция CO_2 в присутствии хромат-ионов. Сорбция карбонат-ионов на гетите показывает ярко выраженный максимум при рН 6 и моделируется как 2-слойной, так и 3-слойной моделями ДЭС, однако в обоих случаях расчетные кривые не слишком хорошо совпадают с экспериментальными. Слабое сродство карбоната к гетиту подтверждается, во-первых, тем, что даже концентрация перхлората влияет на величину сорбции, во-вторых, тем, что сорбция карбоната практически полностью подавляется в присутствии хромат-ионов. Однако влияние CO_2 на сорбцию катионов действительно возможно вследствие изменения заряда поверхности при сорбции CO_2 (карбонат-ионов).

Бикарбонат-ионы сорбируются на оксидах титана и алюминия [65,66] в области рН от 1,5 до 10 с широким максимумом при рН 4-6. На каждый ион HCO_3^- удалялось в среднем 2,3 H^+ из жидкой фазы (либо путем со-сорбции, либо нейтрализацией протона). $pH_{\text{ТНСЭ(ТНЗ)}}$ возрастал в результате сорбции от 5,7 до 6,2.

Эти исследования косвенно показали, что моделирование адсорбции протонов оксидами может быть осложнено присутствием небольших количеств неорганического углерода.

Кристаллические полиморфные образцы ZrO_2 (моноклинный, тетрагональный и смешанный из этих двух модификаций) хорошо сорбируют CO_2 из газовой фазы [67]. Различные кристаллические формы ZrO_2 показывают разные сорбционные свойства по отношению к CO_2 . На образцах с моноклиной структурой образуются гидрокарбонаты и моно- и бидентатные ПК: $=Zr-O-CO(OH)$, $=Zr=O_2CO$ или $=Zr-OSO_2$. Это является отражением факта, что поверхностная активность создается ОН-группами, координационно-ненасыщенными (кнс) O^{2-} -центрами и кнс-парами $O^{2-}-Zr^{4+}$. На образцах с тетрагональной структурой образуются би- и полидентатные ПК $=Zr=O_2CO$ или $(ZrO)_3C$, что отражает наличие пар $O^{2-}-Zr^{4+}$ и близко расположенных центров Zr^{4+} . Бидентатные карбонаты на моноклинных и тетрагональных образцах показывают разные частоты в ИК-спектрах и имеют разную термическую устойчивость, что указывает на разную основность кнс-центров $O^{2-}-Zr^{4+}$. Моноклинная структура дает СЦ с более высокой энергией, чем тетрагональная. Более основные СЦ ассоциируются с кнс-парами $O^{2-}-Zr^{4+}$. Однако $S_{уд}$ и текстура поверхности образца также влияет на энергию СЦ; чем больше $S_{уд}$, тем она выше. Таким образом, для некоторых ОГ следует считаться не только с сорбцией карбонат-ионов из раствора, но даже с сорбцией углекислого газа из воздуха, особенно, как будет показано ниже, для аморфных ОГ.

Представляют интерес немногочисленные работы, посвященные сорбции анионов, которые редко встречаются в литературе в качестве сорбатов, например, анионов гетерополикислот. Каталитические свойства гетерополисоединений в последнее время привлекают все большее внимание из-за их универсальности. Гетерополикислоты являются сильными кислотами по Бренстеду и способны катализировать обратимые окислительно-восстановительные реакции в мягких условиях. Гетерогенные катализаторы такого рода создаются на носителях. Изучена [68] сорбция ионов $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ на TiO_2 , SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ при комнатной температуре. Анион осаждается на поверхности оксидов в неразложившемся виде и в рентгеноаморфной форме, что указывает на высокую дисперсность сорбированного вещества. Наблюдается частичная полимеризация исходного аниона до $[P_2W_{18}O_{62}]^{7-}$ и $[P_2W_{21}O_{71}]^{7-}$. Рассмотрена кинетика сорбции молибдат-ионов [69] и сорбция вольфрамат- и молибдат-ионов на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 и их смеси, предварительно прокаленных при $400^\circ C$ [70]. Анионы WO_4^{2-} и $Mo_7O_{24}^{6-}$ ведут себя аналогично другим анионам при сорбции из водных растворов: их сорбция зависит от pH среды и возрастает с уменьшением pH и наоборот. Чтобы определить характер связи анионов с поверхностью, изучили обмен сорбированных ионов с сульфат-ионом. Оказалось, что часть ионов десорбируется, а часть связана необратимо. Авторы считают, что десорбируемые ионы связаны электростатически, и что необратимая сорбция происходит на основных ОН-центрах. Сорбция молибдата значительно выше, чем вольфрамата. При совместном присутствии суммарная сорбция обоих анионов выше, чем сорбция каждого из них по отдельности, но ниже их суммы. По-видимому, эти ионы отчасти сорбируются на одних и тех же центрах.

Моно- и полифосфонаты $R_3CPO(OH)_2$, где R – аминоэтил-, иминодиметилен-, нитрило(трис)метилен≡ и другие радикалы, в т.ч. производные этилендиамина, являются загрязнителями окружающей среды, в которую они поступают из производств детергентов, текстильной, нефтяной промышленности. Главный путь их удаления из окружающей среды – сорбция. Изучена сорбция $R_3CPO(OH)_2$ на гетите и влияние на нее катионов кальция, меди, цинка и железа [71]. Вид изотерм и pH-

зависимости сорбции для фосфонатов имеют вид, типичный для анионов, сорбируемых с образованием ВШ-комплексов: изотермы Ленгмюра и прекращение сорбции при $\text{pH} \geq 10-12$. В присутствии катионов металлов при сравнимых концентрациях фосфонатов и катионов заметного влияния катионов на сорбцию не наблюдается. При избыточных концентрациях катионов наблюдается значительный рост сорбции. Явление объясняют образованием тройных поверхностных комплексов и сорбцией на гидроксидах примесных катионов.

Удалось найти работы по сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [72] и цианидных комплексов меди на TiO_2 [73]. Механизм сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [72] оценивали по коагулирующей способности этих анионов в суспензии монодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц около 1 мкм. Сделан вывод, что ферроцианидные анионы сорбируются неспецифически, образуя с поверхностью ВШ-комплексы. В работе [73] проведено сравнительное изучение сорбции на TiO_2 (смесь анатаза и рутила с $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 5.5$) катионов Cu^{2+} , анионов CN^- и комплексных анионов $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$, где $x=2-4$, которые, по утверждению автора, образуются в растворе при окислении цианида $\text{Cu}(\text{II})$. Если сорбция Cu^{2+} достигает 100% при pH среды ≥ 7 в области концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, сорбция CN^- в той же области концентраций не превышает 45% в точке максимума при pH 7. Сорбция меди в присутствии цианида зависит от соотношения $\text{Cu}(\text{II}) : \text{CN}^-$. Чем выше избыток лиганда, тем больше подавляется сорбция меди, и при 10-кратном избытке сорбция меди равна 0 во всем интервале pH среды. Отсюда следует, что на слабокислотном сорбенте анионы $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$ не сорбируются в области положительного заряда поверхности, т.к. при $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 5.5$ он мал даже при pH среды 3, и, разумеется, не сорбируются на отрицательно заряженной поверхности. Все это свидетельствует о чисто электростатическом взаимодействии комплексных анионов с поверхностью в отсутствие гетерогенного гидролиза. Гетерогенного гидролиза комплексных анионов в этом случае не происходит, т.к. $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ слишком низок, что подтверждает принципы, сформулированные в работе [27].

На основе рассмотренных выше литературных данных составлен следующий ряд сорбируемости анионов на ОГ-поверхностях: $(\text{H})\text{PO}_4^{(1-3)-}$, $(\text{H})\text{AsO}_4^{(1-3)-} \gg \text{SeO}_3^{2-}$, F^- , $\text{IO}_4^- > (\text{H})\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3^{(1-3)-} \geq \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{MoO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, SeO_4^{2-} , $\text{SO}_4^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$, $\text{IO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_3^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Каждый предыдущий член этого ряда при сорбции может вытеснять все последующие или значительно конкурировать с ними.

Изучение структуры сорбционных комплексов

Работы, посвященные изучению ПК, образованных сорбированными анионами, выполняются инструментальными методами. Ниже употребляются следующие обозначения методов исследования: спектроскопия тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей – XAFS; она же расширенная – EXAFS; фотоэлектронная спектроскопия рентгеновских лучей – XPS; порошковая рентгеновская дифракция – XRD. Спектроскопия поглощения рентгеновских лучей ближнего края – XANES, инфракрасная спектроскопия внутреннего отражения с применением Фурье-преобразований, разновидности CIR-FTIR и ATR-FTIR. Они имеют целью получение детальной структурной информации о результатах взаимодействия ионов на границе раздела твердое тело/жидкость, которая необходима для количественного описания межфазных процессов. Вопрос о механизме сорбции оксианионов селена на гетите пытались разрешить методом EXAFS [74]. Селенит-ион принадлежит к числу анионов, имеющих высокое сродство к ОГ-поверхностям, а селенат – низкое сродство. Найдено, что в ПК селенит-иона на гетите расстояние Se-Fe составляет 3.38 Å, а угол Se-O-Fe – 134°. Сделан вывод, что

селенит образует ВТ-комплексы, а селенат – ВШ. Имеют место расхождения [79] между данными EXAFS в пользу образования селенатом ВШ-комплексов, и данными FTIR в пользу образования ВТ-комплексов. В работе [79] обращают внимание на разницу между высушенными (для FTIR) и влажными (для EXAFS) образцами с гетитом и свежесажленным ОГ железа(III) в качестве сорбентов, что учитывают далеко не все исследователи. Авторы [79] все-таки пришли к выводу, что в этих случаях селенат-ион образует ВТ-комплексы. Этот вывод ставит под вопрос применимость зависимости сорбционных изотерм от ионной силы как критерия образования ВТ- или ВШ-комплексов.

Наибольшее число структурных исследований посвящено ПК мышьяка [76,77,80,83,85,86,88-90]. В работах [76,77] в качестве сорбента использован ферригидрит $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$. Ферригидрит является продуктом низкотемпературных геохимических процессов в земной коре. Размеры первичных частиц ферригидрита составляют 15-40Å, но в условиях, благоприятствующих коагуляции, они могут образовывать большие флокулы или агрегаты. Механизм сорбции на таких пористых агрегатах мало известен. Реакционная способность твердых тел в контакте с водными растворами определяется, как известно, их поверхностной структурой.

Таблица 1. Характеристики кристаллических сорбентов

№ п/п	Наименование	Способ приготовления или марка	$S_{уд}, м^2/г$	$pH_{ТНЗ}$	ссылка
1	2	3	4	5	6
1	Гетит	0.5 М раствор $Fe(NO_3)_3$ + 2.5М NaOH и 90-110 ч при pH 12 и диализ 2 недели	105±5	9.5±0.1	5
2	Гетит	Как в [5]	95	9.3	7
3	Лепидокрокит	Согласно [91]	73	8	7
4	Гематит	Согласно [91]	36.5	9.4	7
5	Гетит	Как в [5]	96.4	9.3	9
6	Гетит	Как в [5]	96.4	9.2	11,12
7	гетит	Как в [5]	92.4	9.2	14
8	Гетит	Как в [5]	105	9.5	15
9	Гетит	Согласно[36]	81	8.5	20
10	Y_2O_3	Кубический, ИГО-03	15.9	7.60	27
11	Sm_2O_3	Моноклинный, СаО-03	3.6	7.45	27
12	Yb_2O_3	Кубический,	5.5	7.15	27
13	$\gamma-Al_2O_3$	Промышленный образец	117	-	37
14	гетит	Согласно [43]	79.4	8.0	41
15	Гетит	Согласно[43]	82	7.8	42,59
16	Гематит	Природный, Swiss Gotthard	240 ^a	-	46
17	Гетит	Согласно[36]	66	9.3	52,53
18	Гетит	Согласно [43]	39.1	-	51,81
18	TiO ₂ /силика-Гель	Гидролиз TiCl ₄ на поверхности силикагеля	308	-	54
19	Рутил	Реактивный образец	4.3	-	55
20	$\gamma-Al_2O_3$	Промышленный Houdry Но 415	123	-	56
21	Манганит Г-MnOOH	Окисление MnSO ₄ H ₂ O ₂ в аммиачной среде	30.5	1.5	58

Таблица 1. (продолжение)

22	акаганеит	Щелочной гидролиз FeCl ₃ с Отмывкой и гранулирование высоким давлением	250-300	-	61
23	Каолинит	Природный	12	8.8	63
24	Гетит	Как в [43]	45	8.9	64
25	TiO ₂	Degussa P25	50	-	68
26	γ-Al ₂ O ₃	Ketjen CK 300	260	-	68
27	γ-Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Совместное гелеобразование	360	-	68
28	TiO ₂	Промышленный Riedel-de Haen	9.8	-	70
29	SiO ₂	Промышленный Grace	311	-	70
30	γ-Al ₂ O ₃	Промышленный Akzo Chemie	280	-	70
31	TiO ₂	Degussa P25	50	5.5	73
32	Гетит	Согласно [43]	81	-	75
33	Анатаз	Реактивный Degussa P-25	50	-	77
34	Гетит	Согласно [43]	80	-	82
35	Гетит	0.2 М раствор Fe(NO ₃) ₃ + 0.2М NaOH и 48 ч при pH 11, отмывка и сушка 16ч при 70 ⁰ С	45	-	85
36	Гетит	Согласно [91]	34	-	89
37	Гематит	Согласно [91]	20	-	89
38	Лепидокрокит	Согласно [91]	88	-	89

Ферригидрит - наименее упорядоченная разновидность твердых ОГ железа. Для изучения локальных структур использован метод EXAFS. Сорбированный арсенат получали также на гетите, акаганеите и лепидокроките. Путем анализа спектров EXAFS определены межатомные расстояния в ферригидрите и кристаллических модификациях FeOOH и в свободном (в растворе) и сорбированном арсенате. Подробно описан анализ спектров и методика расчетов. Промоделированы структуры ферригидрита и расположение сорбированного арсената. Арсенат сорбируется на поверхности ферригидрита, образуя главным образом ВТ-бидентатный (мостиковый) ПК, используя апиальные кислороды гидроксидов двух соседних атомов железа в октаэдре Fe(O,OH)₆[76]. Монодентатные ПК также наблюдаются и составляют ~30% всех поверхностных образований арсената. Сравнимые количества моно- и бидентатных ПК наблюдаются только при малых заполнениях поверхности, причем с увеличением заполнения доля монодентатных комплексов уменьшается. Аналогичным образом арсенат сорбируется на кристаллических модификациях FeOOH. Авторы полагают, что фосфат сорбируется на ОГ железа таким же образом. По сравнению с ПК арсената на кристаллических модификациях FeOOH арсенатные ПК на поверхности ферригидрита менее структурно упорядочены, вероятно, вследствие собственной разупорядоченности ферригидрита и разнообразия его полимерных структур. Старение образцов ферригидрита приводит к усилению его полимеризации. При старении образуются гетитоподобные структуры. Присутствие сорбированного арсената замедляет старение.

Поскольку в работе [77] было указано на существование двух разновидностей ПК сорбированного арсената, была предпринята попытка уточнить вид ПК арсената

на ОГ железа[80]. Ранее[79] был идентифицирован ПК для селената и показано, что в этом случае не наблюдается простая угловая связь между тетраэдром сорбата и октаэдром $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, которая имеет место для арсената. Представление о сорбции арсената на свободных ребрах $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ [79] является очень важным для понимания структурных изменений в ферригидрите при увеличении сорбции арсената и времени старения. В частности, так объясняется на молекулярном уровне подавление роста частиц с образованием цепей из октаэдров и замедления превращения ферригидрита в гематит.

Для изучения [83] ПК арсената и арсенита на гетите при их содержании ~ 0.2 ммоль \cdot г $^{-1}$ были использованы методы T-FTIR (трансмиссионная) и ATR-FTIR. Образцы для спектроскопии высушивали при комнатной температуре. Найдено, что большая часть как арсенат-, так и арсенит-ионов замещают две монокоординированных OH-группы с образованием двухядерных мостиковых ПК $\text{Fe}-\text{O}-\text{AsO}(\text{OH})-\text{O}-\text{Fe}$ и $\text{Fe}-\text{O}-\text{As}(\text{OH})-\text{O}-\text{Fe}$. Однако их влияние на би- и трикоординированные поверхностные OH-группы различно. Методом EXAFS показано[85], что арсенат и хромат образуют на поверхности гетита три различных ПК (рис.7) Основанием для такого вывода послужили полученные величины расстояния анион-Fe. При низких степенях заполнения поверхности доминирует монодентатный комплекс ^1V , при средних сосуществуют ^1V и бидентатный ^2E , а при очень высоких – доминирует бидентатный двухядерный ПК ^2C (см.также рис.8). Установлено, что As(III), как и As(V), имеет высокое сродство к поверхности гетита и образует с ними VT-бидентатный мостиковый ПК[88]. Длина связи As(III)-Fe в этом ПК равна 3.38Å. Это близко к приведенным для других оксианионов, например, для селената и селенита. Интересно, что As(III) в таком ПК устойчив к окислению. Для EXAFS-измерений использовали влажную пасту, которую хранили 2-3 дня перед опытом.

В работах [88,89] с использованием метода EXAFS, сорбентами служили синтетические кристаллические диоксиды марганца [88] и ОГ железа(III) [89], а сорбатами – арсенат и селенит-ионы. Как было отмечено выше, диоксиды марганца отличаются от других ОГ-сорбентов тем, что на них возможны окислительно-восстановительные реакции с сорбатом; сорбатом-восстановителем здесь является селенит-ион. Сорбцию проводили в области pH 5-8, т.е. в области, где изучаемые анионы частично протонированы. Максимальной сорбции на диоксидах Mn соответствовало покрытие поверхности, равное 1-2 мкмоль \cdot м $^{-2}$. Найдено, что сорбционные образцы арсенат/ MnO_2 имеют среднее расстояние As-O 1.70Å, которое чуть длиннее расстояния в арсенате Mn(II). Это соответствует сорбированным формам AsO_3OH или $\text{AsO}_2(\text{OH})_2$, и близко к расстоянию, определенному для арсената, сорбированного на поверхности ОГ железа. Арсенат марганца на поверхности в результате сорбции не образуется. Модели сорбционной геометрии As(V), основанные на полученных из EXAFS межатомных расстояниях, созданы с использованием идеальных октаэдров MnO_6 с расстоянием Mn-O 1.90 Å (EXAFS). Расстояние As-Mn ~ 3.16 Å, полученное обработкой данных EXAFS, может быть отнесено к бидентатному мостиковому ПК, аналогичному найденному для сорбции As(V) на ОГ железа(III). Доминирующий ПК арсената на диоксидах марганца базируется на двух соседних атомах Mn на поверхности. Данные для сорбции селенита не дают окончательных доказательств образования аналогичных ПК, вероятно, отчасти из-за восстановления Mn(IV) до Mn(II) селенитом.

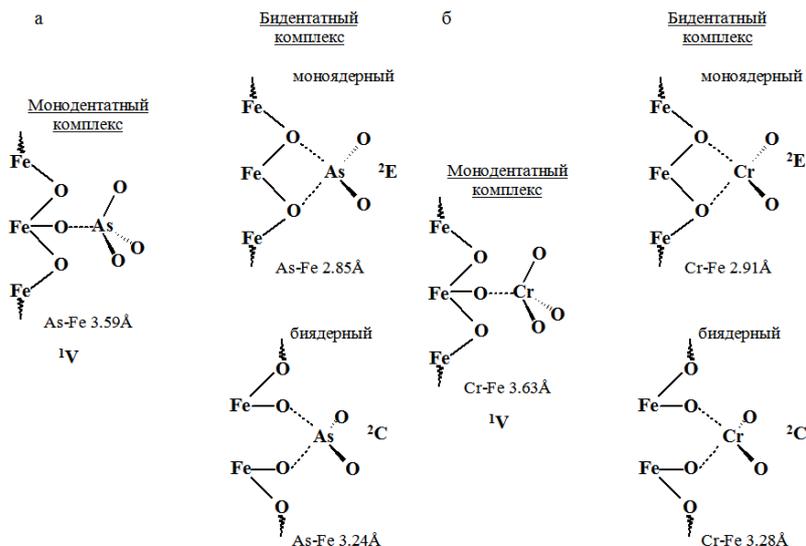


Рис.7. Схематическое изображение поверхностных структур As(V) и Cr(VI) на гетите, основанное на локальном координационном окружении, определенном методом EXAFS[85]

Поскольку сорбция As на оксидах регулирует и контролирует загрязнение им почвенных, морских и рудничных вод, необходимо знать наиболее устойчивую форму ПК арсената, чтобы иметь возможность предсказать долговременную судьбу сорбированного As [89]. Методом EXAFS изучены образцы гетита, лепидокрокита и гематита с сорбированным арсенат-ионом. Рис.8 иллюстрирует вышеописанные представления на примере кристаллической плоскости 001 гетита. Представлены различные виды ВТ-поверхностных комплексов, которые образует тетраэдрический анион сорбата (SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-}). Анионы сорбируются вдоль двойных октаэдрических цепей гетита, связывая две монокоординированные ОН-группы соседних октаэдров FeO_6 с образованием комплекса ${}^2\text{C}$, соседние ОН-группы одного и того же октаэдра FeO_6 с образованием комплекса ${}^2\text{E}$ или связывая одну ОН-группу с образованием комплекса ${}^1\text{V}$. Для комплекса ${}^2\text{C}$, образуемого арсенатом, расстояние As-Fe 3.26 Å, для ${}^2\text{E}$ - 2.8 Å и для ${}^1\text{V}$ - 3.6 Å. Произведен[89] квантовомеханический расчет геометрии и энергии поверхностных кластеров с использованием функциональной теории плотности и метода ЛКАО. Расчетные расстояния As-Fe в кластере $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n\text{AsO}_2(\text{OH})_2^{3+}$ (модель ${}^2\text{C}$) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Следовательно, арсенат сорбируется при $\text{pH} < 7$ в форме H_2AsO_4^- , которая доминирует в этой области pH. Это подтверждает предположение[114], что сорбируются те протонированные формы высокозарядных анионов, например, фосфата, которые доминируют в данной области pH. Бидентатный кластер ${}^2\text{E}$ менее энергетически выгоден (на 55 кДж/моль), чем бидентатный ${}^2\text{C}$. Комплекс ${}^1\text{V}$ должен иметь слишком длинную связь As-O-Fe и энергетически невыгоден. Наиболее предпочтителен комплекс ${}^2\text{C}$, в т.ч. и с энтропийной точки зрения, т.к. он хелатный. Аналогичные выводы сделаны и для сорбции мышьяка на $\text{Al}(\text{OH})_3$ [90].

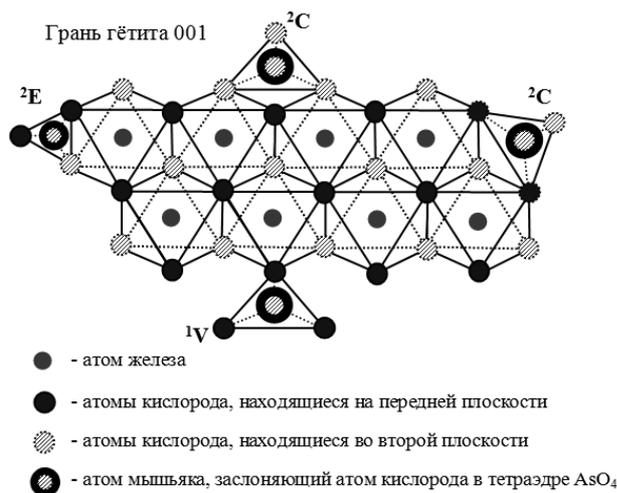


Рис.8. Схематическая модель для сорбционных комплексов арсената и селената на гетите и гидроксиде железа(III) [79,81,89].

Выше уже было отмечено, что вопрос о природе ПК, образуемых сульфат-ионом на поверхности ОГ, до сих пор является дискуссионным. ПК сульфат-ионов на поверхности гематита изучены методами FTIR и STM (сканирующая туннельная микроскопия) [46]. В сущности, проблема выбора между ВШ- и ВТ-комплексами сводится к вопросу: теряет сульфат-ион гидратную воду (хотя бы одну!) при сорбции (ВТ-связывание) или нет (ВШ). По данным ИКС сульфат образует на поверхности гетита бидентатные ВТ-комплексы [11]. Присутствие сульфата замедляет растворение оксидов железа, осаждение гетита и влияет на вид и величину частиц гетита. Все это указывает на ВТ-комплексобразование. С другой стороны, рН-зависимость сорбции сульфата указывает на электростатическую природу связи сульфата с оксидной поверхностью, т.е. на ВШ-взаимодействие. Обсуждается [46] вопрос о возможности разделения ПК на ВТ- и ВШ-комплексы на основе макроскопических данных о сорбционном поведении ионов. Выдвигается идея, что те и другие могут существовать одновременно, лишь в разных соотношениях (действительно, эта идея может все примирить).

STM визуализирует только те детали, которые могут участвовать в электронном переносе между образцом и STM-щупом (рабочим наконечником электрода, tip) и существуют достаточно долго относительно скорости сканирования ($>10^{-5}$ с). Сульфатный ПК может принимать электроны как от субстрата, так и от щупа. ВШ-комплексы находятся дальше от поверхности сорбента и не могут сильно влиять на локальные электронные структуры. Авторы [46] утверждают, что время жизни ВШ-комплексов в $10-10^9$ раз меньше, чем внутрисферных, и поэтому комплексы, которые можно наблюдать с помощью STM, являются внутрисферными. STM-щуп вносит существенные изменения в состояние поверхности, которые невозможно контролировать. STM-изображения показывают для чистого гематита регулярно расположенные частицы (bumps), которые соответствуют атомам O и Fe, расстояние между которыми 2.9Å . Изображения для гематита с сорбированным сульфатом нечетки, поэтому полученные этим методом результаты не кажутся очень убедительными. Здесь, как и в работе [79], обращают внимание на различие между данными, полученными для сухих и влажных образцов. Данные FTIR показали, что на влажных образцах образуются монодентатные комплексы сорбированного сульфата, которые при высушивании превращаются в бидентатные. Большое расхождение между спектрами акватированного сульфата в растворе и

сорбированного свидетельствует, по мнению авторов, об образовании ВТ-комплексов, т.к. при образовании ВШ-комплексов анион не должен подвергаться такому сильному искажению. Таким образом, по-видимому, вопрос о природе поверхностных сульфатных комплексов по-прежнему остается открытым.

Попытка разрешить эти противоречия была сделана также в работе [51]. Для ИКС-измерений образцы с сорбированным сульфатом не отмывали, а отжимали и сушили при комнатной температуре в токе аргона. Спектроскопические характеристики сорбированного сульфата не чувствительны к изменениям ионной среды, ионной силы и концентрации сульфата, но чувствительны к изменению рН среды при сорбции. На основании полученных данных сделан вывод, что сульфат-ионы образуют на поверхности гетита ВШ-комплексы состава $=\text{FeOH}_2^+\text{SO}_4^{2-}$ и $=\text{FeOH}_2^+\text{HSO}_4^-$, второй из которых более устойчив, чем первый, и образуется в области $\text{pH} < 5$. По-видимому, вопрос все-таки следует решить в пользу внешнесферного комплексообразования, тем более что результаты собственно сорбционных экспериментов решительно это подтверждают. Причиной того, что спектроскопические данные зачастую говорят об обратном, являются, вероятно, условия сушки: при полной потере воды ВШ-комплексы могут превращаться в ВТ.

Методом ATR-FTIR исследованы сорбционные комплексы и изотермы сорбции сульфат-, ацетат- и оксалат-ионов на поверхности TiO_2 (анатаз, емкость по способным к обмену протонам групп S-OH $0.46 \text{ ммоль г}^{-1}$) [78]. Авторы подчеркнули, что ВТ-комплексообразование при сорбции сильно влияет на химическую активность сорбата и делает возможным перенос заряда между поверхностью и сорбатом. Скорость и механизм реакции сильно зависят от молекулярной структуры и природы химической связи между сорбатом и поверхностью. Например, на полупроводнике TiO_2 комплексы могут являться донорами электронов для дырок фотохимического происхождения, которые окисляют физисорбированные частицы во вторичных реакциях с генерированными поверхностью гидроксильными радикалами. Сорбированный оксалат показывает значительное увеличение выхода фотохимического пероксида водорода на частицах оксида железа и выступает как фотовосстановитель при растворении гематита. Водные суспензии высокодисперсных минералов пригодны для FTIR, но высокая концентрация воды по сравнению с сорбатом и возможность изменения дисперсности при сорбции осложняют измерения. Чтобы этого избежать, используют тонкий слой высокодисперсного материала на подложке (в данном случае слой TiO_2 с размерами частиц 20-30 нм и толщиной 1-3 мкм на поверхности ZnSe). Поглощение при 1105 см^{-1} растет с увеличением сорбции. Изотермы сорбции получали, измеряя поглощение при этой длине волны. Было установлено, что оксалат на поверхности TiO_2 образует несколько разновидностей ВТ-комплексов из числа тех, которые представлены на рис.9.

В заключение раздела приведем нескольких работ по изучению способа поверхностной координации фосфат-ионов [75,82,87]. Методом CIR-FTIR было доказано, что фосфат-ионы образуют с атомами железа на поверхности гетита ПК трех различных типов: протонированные $(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$ и непротонированные $(\text{FeO})_2\text{PO}_2$ мостиковые бидентатные и непротонированные монодентатные $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2$ [77], в зависимости от рН среды и степени заполнения поверхности сорбента. Аналогичное исследование и выводы сделаны в работе [82]. Сорбция фосфат-ионов на диоксиде титана изучена методом ATR-FTIR [87]. Диоксид титана использовали в виде пленки на поверхности ZnSe, аналогично тому, как это сделано в работе [78]. В результате сорбции фосфата уменьшается содержание OH-групп на поверхности (снижается интенсивность полосы 3150 см^{-1}). Сорбционные данные

(см. выше) показывают, что связь фосфат-ионов с поверхностью имеет различную прочность и, следовательно, они способны сорбироваться на разных СЦ. Однако спектроскопические данные не отражают этого различия. Сорбированные формы не удалось точно идентифицировать, но сделан вывод, что они различаются степенью протонирования.

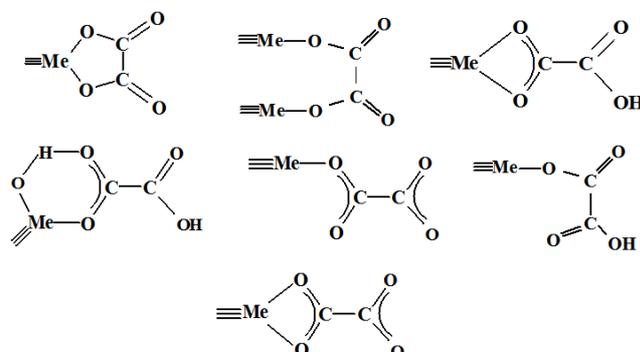


Рис.9. Возможные структуры внутрисферных оксалатных комплексов на поверхностных центрах TiO_2 [78].

Итак, можно констатировать, что инструментальные методы исследования позволяют определить формы ПК, но вопрос об использовании влажных и высушенных образцов вносит в эти результаты некоторую неопределенность.

В заключение этого раздела следует отметить, что круг рассматриваемых кристаллических сорбентов очень узок и ограничивается гетитом и кристаллическими модификациями FeOOH , гематитом, магнетитом, диоксидом титана и диоксидами марганца. Круг сорбатов включает фосфат, арсенат, арсенит, хромат, оксалат, сульфат и галогенид-анионы. Работы, где рассматривается сорбция других анионов, малочисленны.

Сорбция анионов гелеобразными оксигидроксидами

Работ по исследованию сорбции анионов гидрогелями ОГ в литературе довольно мало, хотя в последние годы работы по аморфным ОГ, в общем, стали появляться чаще. Почти во всех зарубежных работах по сорбции анионов на гидрогелях в качестве сорбента изучается гидрогель рентгеноаморфного ОГ железа(III), для краткости в дальнейшем именуемый феррогелем. Феррогель и ферригидрит являются неизменными составными частями глин, почв или седиментов в природе.

В работе [92] феррогель получали щелочным гидролизом сульфата Fe(III) . Кристаллические примеси в геле отсутствовали, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ образцов равно 8. Изучена сорбция арсенат- и арсенит-ионов в присутствии воздуха, следовательно, CO_2 , в области исходных концентраций мышьяка 10^{-5} - 10^{-3} моль·л⁻¹ и pH среды 4-10. Сорбционное (псевдо)равновесие (псевдоравновесие, поскольку гель – неравновесная фаза) устанавливалось за 2-4 ч, поскольку суспензия была очень разбавленной (фазовое отношение Т:Ж=1 : $2.25 \cdot 10^5$). Зависимость А от pH для арсенита была куполообразной с максимумом в области pH 7, а изотермы сорбции в области низких концентраций сорбата описывались уравнением Ленгмюра. В области высоких (>33.4 мкмоль/л) исходных концентраций арсенита изотермы сорбции описывались уравнением Генри. Почти то же наблюдается и для арсената. Максимальная сорбция арсенита составляла ~0.5, а арсената ~1.5 ммоль·г⁻¹. Сорбируемая форма арсенита – H_2AsO_3^- , арсената – H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} . Изменение формы изотерм при увеличении исходных концентраций мышьяка объясняли

микрогетерогенностью поверхности геля – наличием СЦ разного вида, что согласуется с современными воззрениями. За счет сорбции анионов $pH_{ТНЗ}$ сорбента сильно снижается: при максимальной сорбции для арсенита до 7.3, а для арсената – до 4.7. Фосфат- и сульфат-ионы не десорбируют сорбированный As. Присутствие CO_2 не могло сказаться на результатах [92], поскольку в работе [93] установлено, что карбонат-ионы не оказывают влияния на извлечение мышьяка в обеих формах. Изучено также влияние силикат- и сульфат-ионов на сорбцию/соосаждение арсенат- и арсенит-ионов на свежесоажденном феррогеле. При $pH > 5$ и концентрации $> 1 \text{ мг л}^{-1}$ силикат сильно подавляет сорбцию арсенита и арсената, а сульфат не влияет. Добавление катионов кальция и магния снижает влияние силиката.

Для изучения сорбции гидроарсената использовали также феррогель, полученный осаждением NaOH из нитрата железа при pH 8 с 2-часовой выдержкой в маточном растворе [94], т.е. аналогично способу, описанному нами [99]. Исследовали pH -зависимость сорбции на фоне $NaNO_3$ при времени установления равновесия 2ч. Ионную силу изменяли от 0.005 до 0.1. Определяли ζ -потенциал частиц сорбента до и после сорбции. Сорбция растет с увеличением положительного заряда поверхности, т.е. с уменьшением pH . Изотермы, снятые при разных pH , описываются уравнением Ленгмюра. Величина сорбции очень мало зависит от ионной силы в изученном интервале. Судя по изменениям ζ -потенциала, сорбция гидроарсенат-ионов повышает отрицательный заряд на плоскости скольжения, чего и следовало ожидать. $pH_{ИЭТ}$ уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности сорбатом.

Феррогели и ферригидрит имеют высокую сорбционную емкость по хроматионам – до $0.1 \text{ моль моль}^{-1}$ сорбента [95]. Присутствие в растворе катионов калия, магния и кальция практически не влияет на сорбцию хромата, но карбонат- и силикат-ионы составляют хромату сильную конкуренцию. В присутствии CO_2 сорбционный фронт хромата сдвигается в область более низких pH среды, чем в атмосфере азота. Отмечено, что, несмотря на барботаж суспензии феррогеля азотом, в суспензии все же остается значительное количество карбоната, очевидно, за счет сорбции CO_2 . Так что, если феррогель осаждают из водного раствора соли железа, в нем всегда присутствует то или иное количество карбоната.

Изучена зависимость сорбции А оксалата на ОГ хрома(III) [96] от pH и от времени. Использовали метод ATR-IR аналогично описанному в работах [78]. Сферические частицы ОГ хрома(III) были сильно гидратированы, имели размеры $\sim 430 \text{ нм}$, аморфны и состояли из полимерных цепей с эмпирической формулой $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$. Спектры снимали в сухой воздушной атмосфере. Сорбционные эксперименты проводили в атмосфере аргона. Полоса поглощения при 1407 см^{-1} отнесена к ПК оксалата. Изотермы сорбции близки к изотермам Ленгмюра. Оксалат связан с ОГ довольно прочно (интервал констант уравнения Ленгмюра от 10^3 для слабого до 10^6 л/моль для сильного связывания). С увеличением pH сорбция оксалата довольно резко понижается. Со временем усиливаются пики поглощения связанного оксалата, что говорит о комплексообразовательном характере сорбции и превращениях ПК на поверхности во времени. Авторы считают, что есть 2 ПК оксалата. Расщепление антисимметричных колебаний $C=O$ на 2 полосы 1708 и 1680 см^{-1} характерно для мостикового или хелатного ПК. Другой механизм связывания оксалата – посредством водородной связи, при $pH < 5$. Аналогичные структуры приведены на рис.9. Вывод авторов: первоначально оксалат-ионы образуют поверхностные координационные связи (по-видимому, имеются в виду ВШ-комплексы), которые затем превращаются в химические, проходя через стадии водородной связи и ионного обмена.

В работе [97] dilatометрическим методом изучена сорбция сульфата, селената и дигидрофосфата на аморфном ОГ железа(III), который перед опытами был высушен. Если сорбируемые ионы образуют на поверхности ВТ-комплексы, они должны отщеплять свою гидратную воду (как было отмечено выше, хотя бы одну молекулу), что может существенно сказываться на общем объеме системы. В случае образования ВШ-комплексов сорбированные анионы должны сохранять гидратную оболочку по крайней мере из одного слоя молекул воды. Предполагается, что, измеряя изменения объема системы, можно сделать выводы о механизме сорбции. Было найдено, что в результате сорбции всех трех анионов объем системы возрастал. Изменения объема были одинаковы для сульфата и селената и больше, чем для дигидрофосфата. С повышением рН системы изменения объема уменьшались. Изменения объема должны происходить не только за счет сорбции анионов, но и протонов (ионов гидроксония). Это последнее изменение, согласно расчету, составляет $+6 \text{ мл}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}^+$. При нейтрализации изменение объема составляет $+21 \text{ мл}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}^+$ за счет распада H_3O^+ . Для сорбции селената и сульфата изменение объема составляло $+(18-20) \text{ мл}/\text{моль}$, а для дигидрофосфата - $+14 \text{ мл}/\text{моль}$. Эти результаты показывают, что при сорбции двухзарядные анионы теряют одну молекулу из гидратной оболочки, а дигидрофосфат – 0.85; по мере его превращения в гидрофосфат это число возрастает до 1.2. Поскольку гидратная вода при сорбции высвобождается, сорбция ионов выгодна с энтропийной точки зрения. Однако, на наш взгляд, потеря 1 молекулы воды является недостаточной, чтобы можно было говорить об образовании внутрисферных комплексов при сорбции сульфат-, селенат- и гидрофосфат-ионов на феррогеле. Фосфат относится к сильно сорбируемым, а селенат и сульфат – к слабо сорбируемым анионам. Тем не менее, эффект изменения состава гидратной оболочки у них всех одинаков. Этот результат трудно объяснить.

Была сделана попытка топографического отображения и исследования химических взаимодействий на поверхностях непроводящих субстратов (ОГ) с помощью комбинированной техники атомно-силовой микроскопии (AFM) и химико-силовой микроскопии (CFM). Эти методы в сочетании с ATR-FTIR были использованы в работе [98] для изучения образцов аморфного ОГ железа с сорбированными фосфат-ионами. Образцы получали нанесением коллоидного раствора ОГ на пластинки слюды с последующим высушиванием при комнатной температуре. ОГ был рентгеноаморфен. Для получения щупа для CFM бис(11-тиоундецил)фосфат, $(\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$, наносили на монослой алкилтиола на золотой пленке. Было найдено, что ИК-спектр сорбированного фосфата имеет 2 полосы при 1009 и 1086 см^{-1} , связанные с вибрационными колебаниями Р-О. ИК-пики отнесены к комбинации протонированных и депротонированных бидентатных ПК. При изучении зависимости от рН силы адгезии между образцом и щупом было найдено, что максимальная сила адгезии имеет место при рН 5. Этот максимум должен соответствовать pK_a фосфатной группы диалкилфосфатной поверхности (щупа). Ожидали, что при рН, соответствующих pK_a изучаемого диалкилфосфата, около половины всех центров наконечника и образца будут ионизированы. При этих условиях должна существовать максимальная возможность для образования водородной связи между нейтральной Р-ОН - группой на одной поверхности (образца) и ионизированной Р-О⁻ - группой – на другой (щупа). При увеличении $\text{pH} > \text{pK}_a$ большинство функциональных групп на обеих поверхностях становится депротонированным, и адгезионное взаимодействие уменьшается. При $\text{pH} > 8.5$ практически все Р-ОН-группы должны быть депротонированы, что вызывает их сильное взаимное отталкивание. Аналогичное титрование с коллоидом ОГ,

свободным от сорбата, показывает широкий пик с максимумом около рН 6, но со значительным и примерно постоянным адгезионным взаимодействием ниже рН 6. Широкий и относительно высокий максимум адгезионных взаимодействий согласуется с высоким специфическим сродством фосфата к этим ОГ железа. Измерения ζ -потенциала, проведенные для этих коллоидов, показали, что они имеют ИЭТ при рН 5.5, вблизи рН, при котором адгезия максимальна. Это соответствует началу интервала рН, в котором на поверхности должны доминировать нейтральные Fe-OH группы. При высоких рН адгезионное взаимодействие остается значительным до рН 12. При рН > 12 ионизация большинства поверхностных групп коллоида и фосфатного наконечника приводит к отталкиванию между ними. Покрытые фосфатом коллоидные частицы ОГ железа имеют более кислотные свойства, чем непокрытые, со сдвигом рН_{ИЭТ} от 5.5 до 4.3. Наличие притяжения между PO₂H и соосажденным с фосфатом коллоидом подтверждает, что при сорбции фосфата на этих минералах может образоваться полимолекулярный слой сорбата. Этот последний вывод является совершенно новым и очень важным для дальнейшего обсуждения, но все предыдущие выводы в этой работе лишь подтверждают уже известные факты.

В заключение обзора будет рассмотрен цикл систематических исследований сорбции простых и комплексных анионов на поверхности гидро- и ксерогелей аморфных ОГ некоторых переходных и р-металлов (Cr, Fe, Ti, Zr, Sm, In, Al)[99-121]. Выше (раздел II) было кратко описано явление гетерогенного гидролиза (ГГ) комплексных анионов платиновых металлов на оксигидроксидах РЗЭ [27]. Было установлено, что это явление имеет место и при сорбции на гидрогелях аморфных ОГ железа(III) и других металлов и протекает в соответствии с ур.8, но только в присутствии ионного фона с ионной силой не менее 0.1. В отсутствие ионного фона механизм процесса изменяется: происходит очень быстрая сорбция негидролизованых или частично гидролизованых комплексных анионов. Работы были выполнены для образцов гидрогелей, полученных быстрым щелочным гидролизом растворов солей металлов по методике [99], с последующей отмывкой геля от маточного раствора.

Перед рассмотрением работ цикла [100-121], необходимо сделать следующее замечание: рН_{суп} при изучении сорбции на кристаллических сорбентах обычно поддерживают постоянным и равным исходному; в случае гелей, с нашей точки зрения, так поступать нельзя. Высокая реакционная способность геля может привести к его частичному растворению, особенно при постоянном добавлении кислоты в области низких рН, или к другим поверхностным реакциям - неадсорбционным. При изучении гелей мы регулировали рН величиной рН осаждения геля (рН_{ос}), причем при получении изотерм сорбции устанавливался рН-статический режим при значениях рН, определяемых рН_{ос}, как при ГГ, так и при сорбции простых ионов. Величина рН_{суп} зависела также от исходной концентрации сорбата.

В работах [100-111] проведено исследование сорбционных свойств гидрогелей ОГ Fe, Ti, Zr, In, Sm и Al в реакциях гетерогенного гидролиза анионных комплексов ПМ. Эти реакции отличаются довольно низкой скоростью, а гидрогели имеют очень высокую емкость по ПМ. Поэтому изучали главным образом кинетику процесса, а не псевдоравновесие. Реакции ГГ комплексов PtCl₄²⁻, PtCl₆²⁻ и IrCl₆²⁻ использовали в качестве индикаторных; наиболее удобной является реакция комплекса IrCl₆²⁻, вследствие особенно высокой воспроизводимости кинетических данных. Во всех случаях изучено влияние рН_{ос} гидрогелей на их сорбционные свойства и состав. Кроме кинетического метода, использованы методы ТНЗ, капельного титрования,

химического, термического и рентгенодифракционного анализа. Целью работ[100-111] было создание теоретической модели, пригодной для прогнозирования сорбционных свойств ОГ применительно к сорбции металлов-комплексообразователей из комплексобразующих сред (водных растворов электролитов). Для этого необходимо было установить взаимосвязь между фундаментальными свойствами катиона металла, образующего ОГ, условиями синтеза и поверхностными свойствами (заряд и $pH_{ТНЗ}$) ОГ, и скоростью реакций гетерогенного гидролиза комплексов. Фундаментальные характеристики центральных ионов ОГ представлены в табл. 2, и характеристики изученных гидрогелей - в табл.3.

В работах[100-111] установлены два важных факта: 1) значения $pH_{ТНЗ}$, определяемые по методу Паркса[16], у всех изученных гидрогелей, кроме гидрогелей ОГ кобальта, зависят от концентрации фонового электролита (см., например, рис. 10), и 2) кривые, отражающие зависимость определенных таким образом величин $pH_{ТНЗ}$ от pH_{oc} при разных концентрациях электролита, пересекаются в точке, которая, по-видимому, соответствует истинному значению $pH_{ТНЗ}$ ОГ, полученного из определенной исходной соли, для данной ионной среды. Исключением является гидроксид цинка[107]. Можно видеть, что для ОГ одного и того же металла, полученных из разных солей, эти величины различаются (рис.10). Величины истинного значения $pH_{ТНЗ}$ характеризуют кислотно-основные свойства ОГ.

Определены истинные значения $pH_{ТНЗ}$ ряда гидрогелей ОГ в растворах NaCl и Na₂SO₄ (табл.4). Гидрогели исследуемых ОГ способны при $pH > pH_{ТНЗ}$ сорбировать значительные количества ОН-групп, которые используются в процессе гетерогенного гидролиза. Этим воспользовались для определения $S_{уд}$ свежеполученных гидрогелей ОГ в суспензиях[109]. Экспериментальные же величины $pH_{ТНЗ}$, определенные для гидрогелей с разными pH_{oc} методом Паркса, характеризуют основность гидрогеля с определенным pH_{oc} в контакте с данным электролитом определенной концентрации. Эти величины очень удобны для оценки изменений основности образца в результате действия на него различных факторов. Они позволяют также сравнивать ОГ разных металлов в аналогичных условиях. Зависимость $pH_{ТНЗ}$ от концентрации электролита никогда не наблюдается для кристаллических оксидов и гидроксидов. Вероятно, эта зависимость отражает влияние ионной силы дисперсионной среды на состояние меж- и внутримицеллярной воды гелевых частиц.

Таблица 2. Фундаментальные характеристики центральных ионов оксигидроксидов.

Металл	Ионный радиус по Гольдшмидту, Å	Ионный потенциал, $I=z/r$	Электронная структура Внешнего слоя
Al(III)	0.57	5.26	2s ² 2p ⁶
Ti(IV)	0.64	6.25	3s ² 3p ⁶
Cr(III)	0.65	4.61	3p ⁶ 3d ³
Fe(III)	0.67	4.48	3p ⁶ 3d ⁵
Co(II)	0.83	2.41	3p ⁶ 3d ⁷
Zn(II)	0.83	2.41	3p ⁶ 3d ¹⁰
Zr(IV)	0.87	4.60	2s ² 2p ⁶
In(III)	0.92	3.26	4p ⁶ 4d ¹⁰
Sm(III)	0.96	3.12	5s ² 5p ⁶
Sn(IV)	0.67	5.97	4p ⁶ 4d ¹⁰

Все изученные нами гидрогели ОГ в течение довольно длительного времени (до 1 года) при хранении в воде и при комнатной температуре представляли собой рентгеноаморфные образования. Такие гидрогели, после некоторого очень быстрого самопроизвольного уменьшения $pH_{\text{суп}}$ на 0.5-1.0, затем в течение нескольких десятков суток сохраняют постоянными свои кислотно-основные и сорбционные свойства, а также $S_{\text{уд}}$. Особенно устойчивы свойства хромогелей, которые сохраняют величину $S_{\text{уд}}$ после сушки на воздухе при комнатной температуре или в эксикаторе над щелочью, а также после старения при нагревании под растворами электролитов [109]. Поэтому мы утверждаем, что гидрогели рентгеноаморфных ОГ могут длительно находиться в метастабильном состоянии.

В реакциях гетерогенного гидролиза наибольшую активность, оцениваемую по величине константы скорости, проявляют цирконо-, ферро- и самариевые гели (см.табл.3). Истинные $pH_{\text{ТНЗ}}$ этих ОГ находятся в одной и той же области 8-10. Интересно, что, несмотря на высокую $S_{\text{уд}}$ хромогеля, его активность в реакциях ГГ довольно мала. Для ОГ, образованных катионами-электронными аналогами (s^2p^6 , p^6d^{10}), сорбционная активность коррелирует с основными свойствами поверхности ($pH_{\text{ТНЗ}}$) и ионным потенциалом I (см.табл.2,4), возрастая с увеличением $pH_{\text{ТНЗ}}$ и уменьшением I . Из числа катионов с частично заполненным d-подуровнем наиболее активен феррогель.

По величинам псевдоравновесной сорбции $RhCl_6^{3-}$ нашли удельное содержание ОН-групп, активных в ГГ, для гидрогелей ОГ Fe, Ti, Zr, Cr, In, которое составило, соответственно, 1.26, 1.08, 1.80, 1.62 и 1.26 ($\text{г-ион} \cdot 10^{-3}$) г^{-1} . С учетом найденных в работе [109] величин $S_{\text{уд}}$, для ферро-, цирконо-, хромо- и индиогелей получается 1.3, 2.6, 1.05 и 3.16 центров нм^2 , соответственно. Согласно модели механизма ГГ, предложенной в работе [27], активными в процессе ГГ должны быть труднорастворимые, аморфные, акватированные в процессе получения (первичная вода) ОГ катионов металлов с величинами ионных потенциалов в интервале значений 2.5-5.0. Такие сорбенты относительно устойчивы по отношению к кристаллизации и оксоляции и способны сорбировать и удерживать избыточные ОН-группы. Что касается сорбата, то гетерогенному гидролизу способны подвергаться ацидокомплексы с величинами констант устойчивости $K_{\text{уст}} < 10^{40}$. Если эти условия не соблюдаются, то сорбция протекает по другим механизмам. Интересно, что октаэдрические комплексы реагируют полнее, чем плоскоквадратные, и их скорость превращения меньше зависит от природы и концентрации фонового электролита.

Способ оценки $S_{\text{уд}}$ гидрогелей ОГ металлов (Fe(III), Zr(IV), Cr(III) и In(III) [109]) основан на величине сорбции гидроксильных групп $A_{\text{ОН}}$, определяемой рН-метрическим титрованием. Площадь, занимаемую одной ОН-группой (посадочную площадку), вычислили как среднюю из полученных для сухих оксидов тех же металлов с известными величинами $S_{\text{уд}}$ предельных величин сорбции ОН-групп. Эта величина составила 50 \AA^2 . Изотермы адсорбции ОН-групп представляют собой типичные изотермы высокого сродства (рис.11). Величины $A_{\text{ОН}}$ зависят от $pH_{\text{ос}}$ и уменьшаются с его увеличением.

Зависимость $A_{\text{ОН}}$ от $pH_{\text{ос}}$ прямолинейна для всех изученных [109] гидрогелей. Гидрогель, осажденный при рН, соответствующем истинному $pH_{\text{ТНЗ}}$, имеет незаряженную поверхность, и величина $A_{\text{ОН}}$ для него соответствует количеству избыточных, т.е. адсорбированных ОН-групп, что и позволяет вычислить $S_{\text{уд}}$. Графической экстраполяцией по графику зависимости $A_{\text{ОН}}$ от $pH_{\text{ос}}$ получены следующие величины $A_{\text{ОН}}$ и $S_{\text{уд}}$ при истинных $pH_{\text{ТНЗ}}$:

	Zr	Cr	Fe	In
Истинный $pH_{ТНЗ}$:	9.4	8.4	8.1	9.9
$A_{ОН} \times 10^{-4}$ г-ионг $^{-1}$:	14	31	19.5	9
$S_{уд}$, м 2 ·г $^{-1}$ Э(ОН) $_n$:	420	930	585	240

Таблица 3. Характеристики гидрогелей оксигидроксидов металлов

Me	pH_{oc}	Состав	$pH_{ТНЗ}$	$K_{набл}$ ГГ $IrCl_6^{2-}, C^{-1} \times 10^4$, 60 $^{\circ}C$, в 1 М растворе NaCl	Ссылка
Fe	7	Fe(OH) $_2$ Cl	8.1	2.30	27, 122
	9	Fe(OH) $_{2.15}$ Cl $_{0.85}$		8.90	
	11	Fe(OH) $_{2.92}$ Cl $_{0.08}$		13.00	
Ti	5	Ti(OH) $_{3.8}$ Cl $_{0.2}$	4.7	-	100, 122
	7	Ti(OH) $_{3.75}$ Cl $_{0.25}$		0.77	
	9	Ti(OH) $_{3.7}$ (NO $_3$) $_{0.3}$		4.80	
Zr	6	Zr(OH) $_{3.8}$ (NO $_3$) $_{0.2}$	9.2	-	101, 122
	8	Zr(OH) $_{3.8}$ (NO $_3$) $_{0.2}$		2.7	
	10	Zr(OH) $_{3.92}$ (NO $_3$) $_{0.08}$		15.0	
In	7	In(OH) $_3$ x0.21NaOH	9.9	-	103
	9			2.6	
	11			2.9	
Sm	7	Sm(OH) $_{2.4}$ (NO $_3$) $_{0.6}$	7.6	5.8	104
	9	Sm(OH) $_{2.55}$ (NO $_3$) $_{0.45}$		10.1	
	11	Sm(OH) $_{2.65}$ (NO $_3$) $_{0.35}$		21.0	
Cr	7	Cr(OH) $_{2.53}$ Cl $_{0.47}$	7.9	2.91 (для RhCl $_6^{3-}$)	105, 120, 122
	9	Cr(OH) $_{2.74}$ Cl $_{0.26}$		8.00	
	11	Cr(OH) $_{2.94}$ Cl $_{0.06}$		-	
Al	7	Al(OH) $_{2.83}$ (NO $_3$) $_{0.17}$	8.3	0.56	108
	8	Al(OH) $_{2.9}$ (NO $_3$) $_{0.1}$		0.95	
	9.2	Al(OH) $_{2.83}$ (NO $_3$) $_{0.17}$		1.86	

Эти величины очень хорошо согласуются с литературными данными по определению $S_{уд}$ гидрогелей. Так, в работе [22] феррогель, осажденный щелочью из раствора нитрата Fe(III) при pH 8, имел следующие величины $S_{уд}$, м 2 ·г $^{-1}$: после сушки, по БЭТ – 300; влажный, по отрицательной адсорбции Na $^+$ -350; влажный, по отрицательной адсорбции Mg $^{2+}$ - 700. Для феррогелей приводятся также величины 300 (высушенный) и 600 м 2 ·г $^{-1}$ (влажный)[112].

Сделан вывод [109], что величина $S_{уд}$ свежесажженных гидрогелей не зависит от pH_{oc} . Высокие значения $A_{ОН}$ при pH_{oc} < истинного $pH_{ТНЗ}$ объясняются тем, что при этом получается гель с положительно заряженной поверхностью, и часть ОН-групп при титровании расходуется на нейтрализацию положительного заряда. При pH_{oc} > истинного $pH_{ТНЗ}$ поверхность заряжена отрицательно и уже содержит часть адсорбированных ОН-групп, поэтому $A_{ОН}$ с повышением pH_{oc} уменьшается. Обращает на себя внимание очень высокая $S_{уд}$ хромогелей.

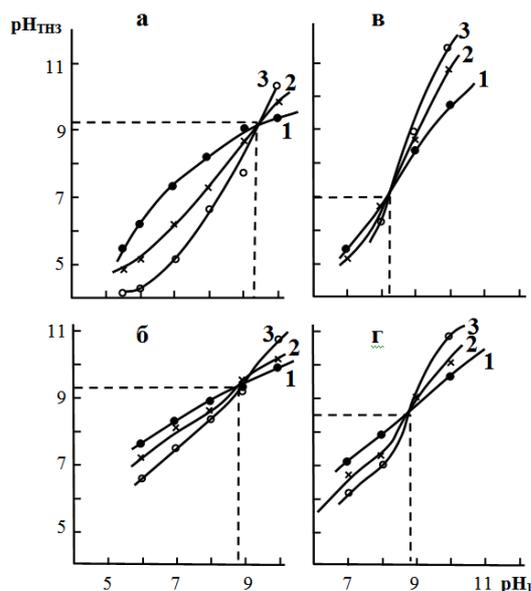


Рис.10. Зависимости $pH_{ТНЗ}$ от pH_{oc} . Цирконогели: полученные из $ZrO(NO_3)_2$ (a,b), из $Zr(SO_4)_2$ (c,d); фоновый электролит: NaCl (a,c), Na_2SO_4 (b,d);концентрации фонового электролита, моль·л⁻¹: 1.0 или 0.5(1), 0.1 или 0.05(2), 0.01 или 0.005 (3)[101]

Таблица 4. Величины истинных $pH_{ТНЗ}$ гидрогелей оксигидроксидов металлов [100-105, 108].

Катион металла	Фоновый электролит			
	NaCl		Na_2SO_4	
	pH_{oc}	$pH_{ТНЗ}$	pH_{oc}	$pH_{ТНЗ}$
Fe(III)	8.1	8.1	7.95	8.6
Cr(III)	8.4	7.9	9.1	9.1
Al(III)	9.4	8.3	9.1	9.4
In(III)	10.0	10.2	10.0	10.0
Sm(III)	7.0	7.6	-	-
Ti(IV)	4.5	4.7	-	-
Zr(IV)	9.4	9.2	8.8	9.3
Sn(IV)	4.0	4.1	4.0	4.1

Было изучено [110] влияние старения гидрогелей ОГ Ti(IV), Zr(IV), In(III), Fe(III), Cr(III) в растворах хлорида и сульфата натрия при 80⁰С в течение 2 и 18 ч на их активность в реакциях ГГ. Исследование позволило сравнить поведение при старении ОГ металлов с полностью аналогичными электронными структурами и зарядами центральных ионов (Ti и Zr); с одинаковыми ионными зарядами и радиусами, но разными электронными структурами (Fe и Cr), и, наконец, с одинаковыми зарядами, но разными радиусами и электронными структурами (Fe, Cr и In). Скорость ГГ, как и в других работах, являлась мерой сорбционных свойств гидрогелей. Имеют значение природа электролита, в котором производили старение, и продолжительность старения, а также pH_{oc} гелей. Для ферро-, цирконо- и индиогелей скорость реакции ГГ $IrCl_6^{2-}$ в результате их старения отчетливо, но не слишком значительно уменьшается. При этом ОГ остаются аморфными, лишь в случае феррогеля появляются следы гематита. Для этих ОГ влияние NaCl на снижение скорости реакции ГГ значительно меньше, чем сульфата натрия. Чем

выше pH_{oc} геля, тем больше снижение сорбционной активности за счет старения. Для индио- и титаногелей влияние старения на скорость реакции ГГ очень мало, а для хромогелей старение вызывает настолько значительную активацию, что константа скорости реакции возрастает на порядок величины. Образцы с pH_{oc} 7 во всех отношениях наиболее устойчивы к старению в растворах электролитов при нагревании. Сделан вывод, что ОГ при быстром щелочном осаждении образуют некие устойчивые некристаллические образования, которые при нагревании в растворах электролитов постепенно претерпевают процессы оксоляции. Известно, что при быстром подщелачивании растворов солей хрома(III) происходит образование продукта $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$, названный авторами [17] активным гидроксидом хрома. Полимеризация этого продукта происходит очень медленно.

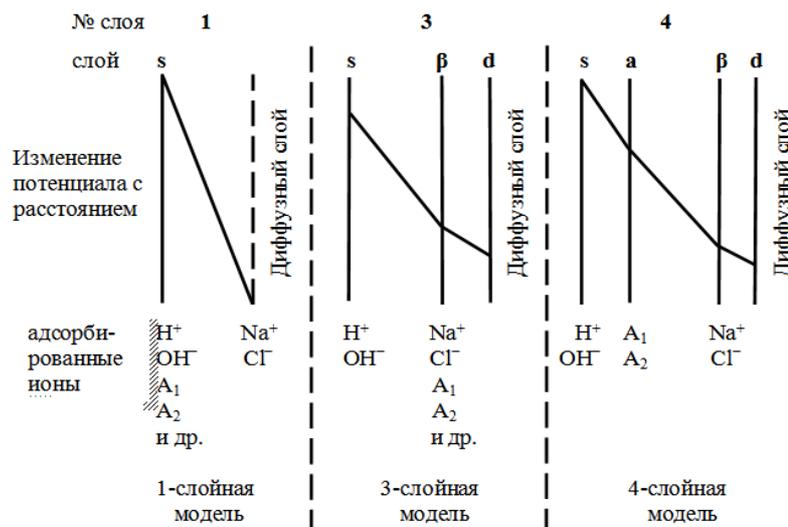


Рис.11. Изотермы адсорбции OH-групп (A_{OH}) на поверхности свежесозаженных оксигидроксидов Zr(IV) при pH осаждения 5.5(1), 7(2) и 10(3). $[OH]_{равн}$ – равновесная концентрация OH-групп в суспензии[109]

Изучив процессы ГГ на гелях ОГ железа, титана, циркония, хрома, индия и алюминия, мы сочли целесообразным вернуться к сорбции простых анионов и комплексных анионов, не подвергающихся ГГ, чтобы попытаться уяснить механизм их сорбции на гелях и природу влияния фонового электролита[113-120]. Использовали анионы, сорбция которых на разных сорбентах хорошо изучена: фосфат, арсенат, ферроцианиды, вследствие наличия обширного материала для сравнений, и в качестве фоновых электролитов - хлорид и сульфат натрия.

Общепринятое в настоящее время представление о строении гидрогелей ОГ сводится к следующему[121]. Гидрогель состоит из разветвленных кластеров, образованных полимерными металл-кислородными цепями, которые по мере роста соединяются во фрактальные более крупные образования. Эти последние проходят постепенное самопроизвольное реструктурирование и превращаются в плотные частицы. Пространство между полимерными цепями заполнено в гидрогелях молекулами воды. Эти количества воды для свежесозаженных и трижды отмытых водой гидрогелей ОГ Al, Fe, Cr, In, Ti и Zr, отжатых на центрифуге при 2000 мин^{-1} ; составили: от 80 для титаногелей и 100-130 для цирконогелей до 200-230 моль воды/моль оксида для ОГ Me(III) [106,108,122,123]. При этом сами кластеры занимают 1-2% всего объема гидрогеля. Правда, при увеличении центробежной силы в 4 раза содержание воды в гидрогелях можно уменьшить на 40-50% [123], но

дальнейшее увеличение центробежной силы значительного эффекта не дает. В используемых нами суспензиях гидрогели полидисперсны и находятся в виде частиц с размерами в пределах 20-100 мкм, кроме хромогелей, у которых размеры частиц существенно меньше (2-30 мкм)[124]. Моделирование структур гидрогелей ОГ с расчетом $S_{уд}$ для линейной и трехмерной структур говорит в пользу трехмерной сетчатой структуры ОГ [125]. Таким образом, гидрогель может быть уподоблен упругой губке с многочисленными полостями, заполненными водой. Можно считать, что в гидрогелях металл-кислородные цепи изолированы друг от друга молекулами воды; мало вероятно, что здесь имеются трикоординированные атомы кислорода или гидроксильные группы, как у кристаллических ОГ, за отсутствием кристаллических граней. Таким образом, сорбционными центрами здесь, скорее всего, могут быть лишь боковые гидроксильные группы полимерных цепей, а не мостиковые атомы кислорода с пониженной нуклеофильностью. Доступность этих групп для сорбата является проблематичной: можно предполагать, что доступны лишь группы на поверхности частиц геля, но вполне возможно проникновение сорбата в достаточно открытые полости частиц.

Располагая данными об $S_{уд}$ [109] и величинах $A_{макс}$ анионов, попробуем рассмотреть этот вопрос. Были определены [114,116] $A_{макс}$ по фосфат-ионам для гидрогелей ОГ Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) при сорбции в отсутствие ионного фона и в присутствии хлорида и сульфата натрия при ионной силе 0.5. Получены изотермы сорбции для гидрогелей с $pH_{ос}$ 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12 и 13. Изотермы имеют вид, характерный для изотерм высокого сродства, для которых при $A \leq 0.5$ ммоль $г^{-1}$ оксида в геле происходит полное поглощение сорбата из раствора. Изотермы для $pH_{ос}$ 13 проявляют тенденцию к куполообразной форме. В координатах A vs C_p все эти изотермы не описываются ни одним из известных уравнений. Для математической обработки данных выразили сорбцию в моль-центрах $г^{-1}$, как было предложено в работе [22], и предположили, что ионный состав сорбата в фазе сорбента соответствует ионному составу сорбата в растворе. Если в качестве сорбата взят $H_2PO_4^-$, то при $pH_{ос}$ 4 $pH_{сусп}$ поддерживается на уровне между 4 и 3; при $pH_{ос}$ 9 и 13 $pH_{сусп}$ постепенно снижается при увеличении исходной концентрации сорбата. Если сорбатом является HPO_4^{2-} , то $pH_{сусп}$ определяется главным образом величиной $pH_{ос}$. Если же сорбатом является PO_4^{3-} , то при $pH_{ос}$ 4 и 9 $pH_{сусп}$ увеличивается с возрастанием исходной концентрации сорбата, а при $pH_{ос}$ 13 держится на уровне 12-13. Исходя из свойств фосфорной кислоты, можно сказать, что в большинстве случаев в растворе сорбата присутствуют как минимум две формы фосфат-ионов, одна из которых доминирует, и соотношение которых регулируется величиной $pH_{сусп}$. Рассчитав для каждой точки изотермы это соотношение, мы получили изотермы, которые описываются уравнением Ленгмюра. Пример такого расчета приведен в таблице 5.

Результаты обработки данных по уравнению Ленгмюра показали, что вне зависимости от того, какова была исходная форма фосфата и $pH_{ос}$ ферро- и цирконогелей, величины $A_{макс}$, выраженные в моль-центрах $г^{-1}$ и рассчитанные из всех определенных нами значений, составляют $(2.9 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ для феррогелей и $(3.3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ для цирконогелей.

Правда, величины $A_{макс}$ в моль-центрах $г^{-1}$ несколько снижаются с увеличением $pH_{ос}$, но остаются в пределах указанного доверительного интервала. Возможно, это объясняется значительным электростатическим отталкиванием ионов PO_4^{3-} от поверхности геля с высоким отрицательным зарядом. При $pH_{ос}$ 4 A может достигать до $\sim 6 \times 10^{-3}$ моль-центров $г^{-1}$. Константы уравнения Ленгмюра, в общем, уменьшаются с увеличением $pH_{ос}$ обоих гелей. Для хромогеля с $pH_{ос}$ 12 $A_{макс}$ в

отсутствие ионного фона составляет 5.2 моль-центров \cdot г $^{-1}$ при $K=100$ л \cdot моль $^{-1}$ [116]. Отсюда, используя величины $S_{уд}$ гидрогелей[109], рассчитали удельное содержание СЦ, способных сорбировать фосфат, которое составляет, для феррогеля – 3, для цирконогеля – 4.7, для хромогеля – 3.37 нм $^{-2}$, что вполне сопоставимо с данными для кристаллических образцов, но значительно больше, чем число центров, используемых при гетерогенном гидролизе. По-видимому, для сорбции фосфат-ионов могут использоваться и эти последние центры, и какие-то другие, которые для ГГ непригодны. Эти данные позволяют думать, что используется вся поверхность геля.

Таблица 5. Сорбция анионов из раствора NaH_2PO_4 на поверхности свежесаженного цирконогеля с $\text{pH}_{\text{ос}}=13$ с концентрацией 0.032 моль/л в отсутствие ионного фона[114]

$C_{\text{исх}} \cdot 10^3$ Моль/л	$\text{pH}_{\text{сусп}}$	$C_p \cdot 10^3$ моль/л	$A \cdot 10^3$ моль/г	Заряд аниона	Содержание Доминирую- щей формы, %	$A_{\text{п}} \cdot 10^3$ моль- центров/г	$C_p/A_{\text{п}}$
0,94	11,60	0	0,18	-3	61	0,47	0
4,13	11,36	0,50	0,69	-3	51	1,73	0,32
6,00	10,92	1,30	0,90	-2	69	2,08	0,63
9,30	10,62	3,00	1,21	-2	80	2,68	1,13
15,10	8,46	6,30	1,70	-2	100	3,40	1,85
25,5	7,34	12,2	2,56	-2	65	4,26	2,86
28,0	7,16	14,9	2,52	-1	45	3,92	3,81
39,0	6,79	22,8	3,13	-1	55	4,54	5,03
44,0	6,64	27,5	3,19	-1	63	4,37	6,30
48,0	6,41	31,1	3,25	-1	71	4,26	7,40

Получены[113] сравнительные данные о сорбции гидрофосфат- и гидроарсенат-ионов на гидрогелях ОГ Fe(III) и Cr(III) с $\text{pH}_{\text{ос}}$ 6, 9 и 11 и соответствующих им ксерогелях. Основное внимание посвящено здесь различиям в поведении хромо- и феррогелей. Показано, что в области низких исходных концентраций (≤ 6 ммоль/л) процесс сорбции фосфат-ионов на свежесаженных хромогелях имеет характер реакции первого порядка по концентрации сорбата. Величины энергий активации (~ 70 - 80 кДж/моль) позволяют отнести процесс к химическим реакциям. С увеличением исходных концентраций фосфата и $\text{pH}_{\text{ос}}$ скорость сорбции и ее температурная зависимость уменьшаются. Напротив, сорбция фосфат-ионов на поверхности ксерохромогелей протекает почти так же быстро, как на феррогелях, и при $C_{\text{исх}} > 0.012$ моль \cdot л $^{-1}$ сорбционное псевдоравновесие устанавливается менее чем за 60 мин при комнатной температуре. При сушке состав хромогеля не претерпевает заметных изменений и $A_{\text{макс}}$ сорбции у гидро- и ксерогелей ОГ хрома(III) практически одинаковы как для фосфата, так и для арсената. Cr-ксерогель имеет состав $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что согласуется с данными[97]. В то же время ксерогели ОГ железа(III) имеют состав, соответствующий ферригидриту, их сорбционная емкость уменьшается по сравнению с гидрогелями на $1/3$, а скорость сорбции снижается. Сорбция арсената во всех случаях дает изотермы типа 3L или 4L[128], которые говорят об образовании второго сорбционного слоя. Если фосфат может образовывать второй слой сорбата[98], то, вероятно, это возможно и для арсената. Сорбция арсенат-ионов достигает $(9-10) \cdot 10^{-3}$ моль-центров \cdot г $^{-1}$, что в 3 раза превышает сорбцию фосфат-ионов. Сравнение изотерм сорбции арсенат- и фосфат-ионов феррогелями показывает, что арсенат имеет

большее сродство к феррогелю, чем фосфат. Следует также вспомнить данные работы [92], согласно которым изотермы сорбции арсената (арсенита) распадаются на 2 участка – ленгмюровский и прямолинейный (Генри). Можно сказать, что мы наблюдаем это же явление. Поскольку заряд аниона и его склонность к протонированию в обоих случаях одинаковы, вероятно, причиной является значительно большая поляризуемость арсенат-ионов. Сравнение свойств ксерогелей [120] показывает, что у хромоксерогелей плотность ρ на 20-30% ниже, чем у ферроксерогелей, суммарный объем пор $V_{\Sigma} \sim$ в 3 раза, а объем микропор $V_m \sim$ в 2 раза превышают те же значения для ферро-ксерогелей. $V_{\Sigma} + V_m$ у хромоксерогелей достигает $1.9 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. При переходе к области микропор ($\leq 2 \text{ нм}$) у Cr-ксерогеля происходит резкий рост объема пор. По-видимому, при сушке хромогели испытывают значительно меньшее сжатие, чем феррогели, и ксерогели в большей степени наследуют структуру гидрогелей. Это подтверждается тем, что величина сорбции арсенат- и фосфат-ионов практически одинакова на гидро- и ксерогелях ОГ Cr(III). Разная скорость сорбции фосфат-ионов на гелях ОГ объясняется не столько разной величиной доступной для сорбции $S_{уд}$, сколько химическими свойствами этой поверхности. Очевидно, полимерная цепь из молекул $\text{Cr}(\text{OH})_3$, связанных оловыми мостиками, менее компактна, чем цепь, где велика доля ионов Fe(III), связанных оксо-мостиками. Возможно, несимметричная форма d-электронного облака Cr(III) приводит к созданию более рыхлых пространственных структур, чем симметричный подуровень d^5 у Fe(III), как в гидро-, так и в ксерогелях. Таким образом, мы приходим к выводу, что высокая $S_{уд}$ гидрогеля ОГ Cr(III) и аномально высокий объем пор ксерогеля ОГ Cr(III), полученного вышеописанным способом, обусловлены тем, что он сохраняет свой стехиометрический состав $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и не подвергается оксоляции ни в виде гидрогеля, ни при высушивании в указанных условиях. Кроме того, следует согласиться с авторами [35], что сорбция на ОГ Cr(III) происходит в 2 этапа: сначала быстрая электростатическая сорбция с образованием ВШ-комплексов, которые во времени превращаются в инертные ВТ-комплексы.

Изучение сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [115] на тех же ОГ, что в работе [115], показало, что, в отличие от фосфат- и арсенат-ионов, цианидные комплексы железа, которые не подвергаются гетерогенному гидролизу, сорбируются на гидрогелях ОГ только в области положительного заряда их поверхности. Время установления сорбционного псевдоравновесия для этих анионов значительно больше, чем для фосфат- и арсенат-ионов: на ферро- и цирконогелях от 5 мин увеличивается до 2 ч, а на хромогелях – до 4 суток. Было также замечено, что величины $A_{\text{макс}}$ и сорбционные константы уравнения Ленгмюра зависят от освещенности помещения, где проводится работа. Влияние освещенности на сорбционные свойства ОГ циркония отмечалось и раньше [127]. Здесь обсуждаются данные, полученные в помещении, освещенном рассеянным дневным светом при освещенности 400 Лк. Изотермы сорбции обоих комплексных анионов хорошо описывается уравнением Ленгмюра, как в отсутствие, так и в присутствии ионного фона. Установлено, что поведение ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ при сорбции сильно различается, особенно в отношении к ионному фону. Так, сульфат-ионы совершенно подавляют (снижают до 0) сорбцию $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на ферро- и цирконогелях, но не подавляют на хромогелях. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ сорбируется и в присутствии сульфат-ионов. Хлоридный фон при ионной силе 0.5 также приводит к снижению сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ более чем на 50% на ферро- и цирконогелях и к очень незначительному снижению – на хромогелях. При этом снижаются и константы уравнения Ленгмюра. Величины сорбции обоих анионов показывают совершенно

типичную для слабосорбируемых анионов зависимость от $pH_{\text{суп}}$ (и $pH_{\text{ос}}$), т.е. уменьшаются с увеличением pH и, следовательно, положительного заряда поверхности. В отсутствие ионного фона для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в интервале pH осаждения 4-8 и для хромогеля при pH осаждения 6, а также для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ без фона и в присутствии NaCl при pH осаждения 4 и 5 для феррогелей и 4-7 для цирконогелей величины K уравнения Ленгмюра превышают 10^4 . В остальных случаях для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на ферро- и цирконогелях они имеют величины около 1000, а для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - от 6000 до 10^4 без фона и в хлоридной среде, а в сульфатной от 500 до 1000. Таким образом, сорбционное взаимодействие достаточно сильное, но его все-таки следует признать по преимуществу электростатическим по следующим причинам. Во-первых, комплексный анион не может уже образовывать дополнительно ничего, кроме ВШ-комплекса. Во-вторых, такая сильная зависимость сорбционного поведения аниона от его заряда характерна именно для электростатического взаимодействия. В-третьих, стерические факторы не могут допустить непосредственного приближения таких больших гидратированных ионов к поверхности. Цианидные комплексы железа сорбируются только на положительно заряженной поверхности и, следовательно, неспособны использовать те СЦ, которые в области отрицательного заряда поверхности используют фосфат- или арсенат-ионы. Абсолютное число используемых комплексными анионами СЦ гидрогелей не превышает 1.5-2.3 для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и 2-2.9 моль-центров г^{-1} для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (последнее на цирконогелях в хлоридной среде). Мы полагаем, что сорбированные комплексные анионы находятся в ДЭС на границе раздела слоев Гельмгольца и Гуи или, если угодно, во втором или третьем слое ДЭС согласно 4-слойной модели [19,20]. Можно полагать, что высокие значения K уравнения Ленгмюра не обязательно говорят об образовании ВТ-поверхностных комплексов сорбата. Итак, можно констатировать, что гидрогели ОГ имеют по крайней мере 3 разновидности СЦ. Один вид (избыточные гидроксильные группы) используется для гетерогенного гидролиза, второй вид - для сорбции арсенат- и фосфат-ионов, связанной с протолитическими превращениями анионов, и третий - для электростатической сорбции, вероятно, типа сорбции ионов гидроксония. При этом фосфат и арсенат, по-видимому, могут использовать все 3 разновидности СЦ.

При изучении сорбции CO_2 из воздуха и карбонат-ионов из растворов свежесаживаемыми ОГ железа(III) и алюминия [118] найдено, что величины сорбции плавно возрастают с увеличением $pH_{\text{ос}}$ ($pH_{\text{суп}}$). Сорбция CO_2 из воздуха достигает 0.08 моль/моль ОГ для обоих ОГ, а карбонат-ионов - 0.3 моль/моль феррогеля и 0.76 моль/моль алюмогеля. Сорбция карбонат-ионов из раствора гелями, осажденными щелочью, отличается низкой избирательностью, изотермы сорбции описываются уравнениями Фрейндлиха и Генри. Карбонат-ионы занимают на поверхности гидрогелей 4-5 ммоль-центров г^{-1} $\text{Me}(\text{OH})_3$ и не могут конкурировать при сорбции с фосфат- или арсенат-ионами, но имеют сродство к ОГ, близкое к сродству хлорид- или сульфат-ионов. Следовательно, присутствие CO_2 не должно влиять на сорбцию сильно связываемых анионов. Это согласуется с данными работ [66-68,95].

Изучено также влияние старения алюмогелей в растворах хлорида и сульфата натрия на кислотно-основные свойства их поверхности [117] и сорбции фосфат- и арсенат-ионов на $pH_{\text{ТНЗ}}$ ферро-, цирконо- и хромогелей [119]. Даже при непродолжительном (2 ч) нагревании алюмогелей в растворах хлорида или сульфата натрия при 80°C в значительной степени происходит частичная кристаллизация алюмогелей с образованием главным образом бемита или модификаций $\text{Al}(\text{OH})_3$. Величины их $pH_{\text{ТНЗ}}$ сильно снижаются и одновременно уменьшается зависимость $pH_{\text{ТНЗ}}$ от концентрации ионного фона, что, очевидно, связано с уменьшением доли

аморфного ОГ. Влияние хлорид- и сульфат-ионов на старение алюмогелей практически одинаково, гораздо большее значение имеет продолжительность старения. Сорбция (при степени заполнения сорбционных центров ~60%) гидрофосфат-ионов приводит к повышению $pH_{ТНЗ}$ ферро-, цирконо- и хромогелей на 0.7-1.0 ед. pH, а сорбция дигидроарсенат-ионов, наоборот, к снижению на 2-4 ед. pH [119]. Причиной такого расхождения с вышеприведенными данными является, по-видимому, то, что гидрофосфат является льюисовским основанием, а дигидроарсенат – кислотой. Образцы с сорбированными анионами обладают значительно более устойчивыми к старению кислотно-основными свойствами, чем свежесаженные гели с незаполненными СЦ.

Итак, сорбционные свойства простых анионов по отношению к гидрогелям ОГ металлов соотносятся между собой так же, как и по отношению к соответствующим кристаллическим ОГ, т.е. арсенат и фосфат также являются сильно сорбируемыми, а сульфат, карбонат, сульфат и хлорид – слабо сорбируемыми. Комплексные анионы либо подвергаются разрушению (гетерогенному гидролизу), либо сорбируются во внешней части ДЭС за счет электростатических сил. Сорбционная емкость гидрогелей ОГ на порядок превышает емкость соответствующих кристаллических ОГ. Сорбционное равновесие для простых анионов устанавливается очень быстро, и это не согласуется с образованием ВТ-комплексов на гелях ОГ. То и другое не относится к хромогелям. Создается такое впечатление, что на гидрогелях арсенат и фосфат сорбируются, не образуя внутрисферных комплексов.

В подтверждение этого можно привести наши собственные наблюдения. Если сорбировать гидрофосфат-ион на свежесаженном феррогеле, очень быстро (в течение 1-2 минут) устанавливается определенное значение $pH_{суп}$ и (псевдо)равновесная C_p фосфата в растворе. Если затем прибавлять к такой системе кислоту или щелочь, так же быстро устанавливаются новые значения $pH_{суп}$ и C_p . При этом A в моль \cdot г $^{-1}$ несколько уменьшается при увеличении pH, и увеличивается весьма значительно при уменьшении pH, что согласуется с общей pH-зависимостью сорбции анионов. Однако пересчет сорбции в моль-центрыг $^{-1}$, как это сделано в работе [115], показывает, что число используемых СЦ все время остается практически постоянным. Это, во-первых, подтверждает правильность принятого нами допущения, что анион занимает число СЦ, равное его заряду. Во-вторых, такая высокая скорость перераспределения фосфат-иона между сорбентом и раствором как-то не вяжется с образованием ВТ-комплексов. Ведь сорбция многоцентровая, что аналогично образованию хелатных комплексов, а такая высокая скорость обмена лиганда для хелатов не характерна. Все это согласуется с данными работы [99]. На хромогелях же, когда сорбционное псевдоравновесие достигнуто, перераспределения сорбата при изменении pH не происходит. Это коррелирует с константами скорости обмена воды в гидратных оболочках катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , которые составляют 3×10^3 и $5 \times 10^{-7} c^{-1}$, соответственно [36]. Возникает мысль, что, например, фосфат-ионы образуют с хромогелем ВТ, а с феррогелем – ВШ-поверхностные комплексы.

Заключение

В обзоре систематизированы данные по сорбции, главным образом, простых анионов: фосфат, арсенат и арсенит, оксалат, сульфат, фторид, селенат и селенит, хромат и карбонат, а также некоторых комплексных анионов платиновых металлов и

железа на кристаллических модификациях и гидрогелях ОГ железа, титана, хрома, марганца, циркония. Подробно рассмотрена новая сорбционная модель - многоцентрового комплексообразования с распределением заряда CD-MUSIC, и ее применение.

Изотермы сорбции анионов на кристаллических ОГ чаще всего описываются уравнением Ленгмюра. Зависимость сорбции анионов от pH среды, как и для катионов[2], представляет собой наклонную растянутую букву S, но, в отличие от соответствующей зависимости для катионов, наклонную влево, т.е. ее зеркальное отражение. Таким образом, очевидно, что если катионы сорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности ОГ, то анионы, напротив, на положительно заряженной, и электростатический фактор играет большую роль при сорбции ионов на кристаллических ОГ. Аналогичные зависимости наблюдаются и для сорбции анионов на поверхности свежеполученных ОГ металлов (гидрогелей) и даже на поверхности ксерогелей, полученных мягким высушиванием гидрогелей. Однако величины псевдоравновесной сорбции на гидро- и ксерогелях более чем на порядок превосходят равновесную сорбцию на кристаллических ОГ тех же металлов. Механизм сорбции на гидрогелях ОГ зависит от природы анионов и наличия или отсутствия ионного фона. Установлено, что фоновые электролиты (хлорид и сульфат натрия) сильно влияют на сорбцию комплексных анионов, но практически не влияют на сорбцию сильно связываемых простых анионов (фосфат и арсенат). Обнаружены необычные сорбционные процессы – гетерогенный гидролиз и гетерогенный фотолиз. Эти процессы особенно интересны с точки зрения практики, например, для извлечения из растворов платиновых металлов и золота (гетерогенный гидролиз), а также создания металлических покрытий на оксидах (гетерогенный фотолиз). Видно, что поверхность гидрогелей ОГ является также микрогетерогенной, как и в случае кристаллических ОГ. Показано, что на поверхности частиц гидрогелей ОГ присутствует по крайней мере 3 разновидности сорбционных центров.

Результаты, полученные как для кристаллических, так и для гелеобразных ОГ, свидетельствуют, что анионы, образующие наиболее прочные сорбционные комплексы – фосфат и арсенат – не должны мигрировать в природе под действием электролитов, обычно присутствующих в природных водах (хлориды и сульфаты натрия и калия, оксалаты и другие органические соли и кислоты). Прочие анионы, сорбция которых изучена в цитированных работах, удерживаются ОГ менее прочно, и величина их сорбции и степень их удерживания зависит от природы и концентрации фонового электролита и особенно от pH среды. Соответственно ОГ, загрязненные фосфат и арсенат ионами, наиболее трудно очистить.

На наш взгляд, изучение сорбции простых ионов на кристаллических ОГ требует расширения набор изучаемых сорбентов и сорбатов. Область исследований зарубежных авторов совершенно не расширилась за последние 15 лет. Правда, с применением усовершенствованных физико-химических методов удалось достичь некоторого успеха в определении структуры поверхностных комплексов, а также создать модель сорбции CD-MUSIC, которая лучше, чем предыдущие модели, описывает сорбцию на кристаллических ОГ. При этом обращают на себя внимание не устраненные противоречия между спектроскопическими и сорбционными данными. В то же время изучение сорбции на гидро-и ксерогелях ОГ находится еще в самом начале и обещает много интересных наблюдений и выводов.

Список литературы

1. Hingston F.J.. In *Adsorption of Inorganics at Solid -Liquid Interfaces*. (Ed.M.A.Anderson and A.J.Rubin), p.51-90, Ann Arbor Science, 1981.
2. Печенюк С.И. / Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами. //Успехи химии, 1992. Т.61. вып.4. С.711-733.
- 3.Criscenti L.J., Sverjensky D.A. The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) in divalent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solution. // Amer. J. Sci. 1999.V. 299. P. 828-899.
4. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H., Bolt G.H. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. // J.Colloid Interface Sci. 1989. V.133, P.91-104.
- 5.Hiemstra T., de Wit J.C.M., van Rjemsdijk W.H Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: application to various important (hydr)oxides. // J.Colloid Interface Sci. 1989. V.133. P.105-117.
- 6.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.
- 7.Hiemstra T., Venema P., van Rjemsdijk W.H.. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal(hydr)oxides: the bond valence principle.// J.Colloid Interface Sci. 1996. V.184. P.680-692.
- 8.Venema P., Hiemstra T., Weidler P.G., van Riemsdijk W.H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: application to iron (hydr)oxides.// J.Colloid Interface Sci., 1998, v. 198, p.282-295.
9. 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.
- 10.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.
- 11.Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single ion and competitive adsorption. // Geochim.et Cosmochim.Acta. 1997. V.61. N.12. P.2389-2396.
- 12.Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. / Competitiv interaction between phosphate and citrate on goethite. // Environ. Sci. Technol. 1998. V.32. P.2119-2123.
- 13.Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite.// Environ. Sci. Technol. 2001. V.35. P.3369-3374.
- 14.Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite. // J.Colloid and Interface Sci. 2000. V.229. P.199-206.
- 15.Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites.// J.Colloid and Interface Sci. 2000. V.225. P.94-104.
16. Parks G.A., de Bruyn P.L. The zero point of charge.// J.Phys.Chem. 1962. V.66. P. 967-972.
17. Giacomelli C.E., Avena M.J., Camara O.R., de Pauli C.P. Some physicochemical properties of the chromium(III) hydrous oxide-aqueous solution interface.// J. Colloid Interface Sci. 1995. V.169. N.1. P.149-160.
18. Kosmulski M. The pH-dependant surface charging and points of zero charge. // J.Colloid Interface Sci. 2002. V.253. P.77-87.

19. Barrow N.J., Bowden J.W. A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surfaces. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V.119. P.236-250.
20. 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.
21. Tamura H., Tanaka A., Ken-ya Mita, Furuichi R. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1999. V.209. P.225-231.
22. Davis J.A., Leckie J.O. *J. Colloid and Interface Sci.* Surface ionisation and complexation the oxide/water interface. // II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. // 1978. V.67. N.1. P. 90-107.
23. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Апаликова И.Ю. *Некоторые условия формирования мезофазоподобных состояний неорганических ионитов на основе оксигидратов и гидрофосфатов тяжелых металлов.* Челябинск, ЮУрГУ, 1998; деп. в ВИНТИ, №1149-В98(Москва, 1998).
24. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана. // *Журн. неорг. химии.* 1999. Т.44ю Вып.7. С.1071-1077.
25. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. *Нелинейность гелевых оксигидратных систем.* Екатеринбург, 2005. (Институт химии твердого тела УрО РАН).
26. Головнев Н.Н. Влияние pH на специфическую адсорбцию анионов оксигидроксидами. // *Журн. общей химии.* 1996. Т.66. Вып.12. С.1967-1970.
27. Печенюк С.И. *Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах.* Наука, Ленинград, 1991.
28. Симанова С.А., Бойчинова Е.С. Механизм сорбции и превращения комплексных соединений платиновых металлов в фазе гидратированных диоксидов циркония, титана и олова. В сб. *Ионный обмен и ионометрия.* Изд. ЛГУ. Ленинград. 1988. С.3.
29. Абовская Н.В., Симанова С.А., Бойчинова Е.С., Башмаков В.И. Особенности сорбционного извлечения родия (III) из сульфатных растворов на гидратированном диоксиде циркония. // *Журн. прикл. химии.* 1989. Т.62, Вып.2. С.298-302.
30. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г., Попова Р.А., Голубцова О.А. Влияние свойств твердой фазы на процесс фотовосстановления платиновых металлов в суспензиях TiO_2 . // *Журн. физ. химии.* 1991. Т.65. Вып.11. С.3033-3038.
31. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г. Влияние природы комплекса и температуры на скорость фотовосстановления коорд-ных соединений Pt(II), Pt(IV), Rh(III). // *Журн. неорг. химии.* 1991. Т. 36. Вып.10. С.2568-2570.
32. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г. К вопросу о фотовосстановлении хлорокомплексов платиновых металлов на диоксиде Ti. // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т.47. Вып.2. С.392-397.
33. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г. Гетерогенные реакции комплексных ионов платиновых металлов, Cu(II) и Hg(II) с оксигидроксидами. // *Коорд. химия.* 1995. Т.21. Вып.1. С.3-11.
34. Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P. Specific adsorption of anions. // *Nature.* 1967. V.215. N.5109. P.1459-1461.
35. 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.
36. 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].

37. Huang C.P. Adsorption of phosphate at hydrous γ - Al_2O_3 – electrolyte interface. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1975. V.53. P.178-186.

38. Bala P., Bhardwaj S.S., Sidhu P.S., Singh B. Effect of different anions on phosphate adsorption by soils. // *J.Indian Chem.Soc.* 1996. V.73. P.654-658.

39. Liu C., Huang P.M. Kinetics of phosphate adsorption on iron oxides formed under the influence of citrate. // *Can.J.Sci.* 2000. V.80. P.445-454.

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

41. Ali M.A., Dzombak D.A.. *Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite*. // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V.30. N.4. P.1061-1071.

42. Liu F., He J., Colombo C., Violante A. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. // *Soil Sci.* 1999. V.164. N.3. P.180-189.

43. Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P. *Crystal nucleation in Fe(III) solutions and gels*. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. V.30. P.2371-2381.

44. Zhang P.C., Sparks D.L.. *Kinetics and mechanism of sulfate adsorption /desorption on goethite using pressure-jump relaxation*.// *Soil Sci.Amer.J.* 1990. V.54. P.1266-1273.

45. Sigg L., Stumm W. *The interaction of anions and weak acids with hydrous goethite surface*. // *Colloids & Surfaces.* 1981. V.2. p.101-117.

46. 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.

47. Parfitt R.L., Smart R.St.C. *The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides*. // *Soil Sci.Amer.J.* 1978. V.42. P.48-50.

48. Harrison J.B., Berkheiser V.E. *Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides*. // *Clays Clay Mineral.* 1982. V.30. P.97-102.

49. Martin R.R., Smart R.St.C. / *X-ray photoelectron studies of anion adsorption on goethite*. // *Soil Sci.Soc.Amer.* 1987. V.51. P.54-56.

50. Watanabe H., Gutleben C.D., Seto J. Sulfate-ions on the surface of magnetite and hematite. // *Sol.St.Ion.* 1994. V.69. P.29-35.

51. Persson P., Lovgren L. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.* 1996. V.60. P.2789-2799.

52. Mesuere K., Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. N.12. P.2357-2364.

53. Mesuere K., Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption. // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V.26. N.12. P.2365-2370.

54. Kubota L.T., Gushikem Y., Moreira J.K. Adsorption of chromium (VI) by titanium (IV) oxide coated on a silica gel surface. // *Analyst.* 1991. V. 116. P.281-283.

55. Bhutani M.M., Kumari R., Mitra A.K. Feasibility study of aqueous adsorption of Cr(VI) on titanium dioxide. // *J.Radioanal.Nucl.Chem.* 1992. V.159. P.343-351.

56. Spanos N., Lycourghiotis A. Codeposition of Mo(IV) and Ni^{2+} on the γ -alumina surface:mechanistic model. // *J.Colloid Interface Sci.* 1995. V.171. P.306-318.

57. Hasany S.M., Najamuddin, Ikram M. Uptake of traces of selenite by manganese dioxide from aqueous solutions. // *Separation Sci. and Technol.* 1997. V.32. N.12. P.1945-1957.

58. Van Q.Chiu, Hering J.G. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces.1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V.34. N.10. P.2029-2034.
59. Liu F., de Cristofaro A., Violante A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. // *Soil Sci.* 2001. V.166. N.3. P.197-208.
60. Raichur A.M., Panvekar V. Removal of As(V) by adsorption onto mixed rare earth oxides. // *Separ. Sci. and Technol.* 2002. V.37. N.5. P.1095-1108.
61. Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. // *J. Water SRT-Aqua.* 1998. V.47. N.1. P.30-35.
62. Szczepaniak W., Koscielna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous γ - Al_2O_3 . // *Anal.Chim.Acta.* 2002. V.470. P.263-267.
63. Weerasooriya R., Wickramarathna H.U.S. Modeling anion adsorption on kaolinite. // *J.Colloid and Interface Sci.* 1999. V.213. P.395-399.
64. Geen A. van, Robertson A.P., Leckie J. Complexation of carbonate species at the goethite surface: implications for adsorption of metal ions in natural waters. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.*, 1994. V.58. N.9. P.2073-2086.
65. Schulthess C.P., Belek J.Z. Proton adsorption on a titanium oxide in the presence of bicarbonate. // *J.Amer.Soil Sci.Soc.* 1998. V.62. P.348-353.
66. Schulthess C.P., K.Swanson, Wijnja H. Proton adsorption on a aluminium oxide in the presence of bicarbonate. // *Soil Sci.Soc.Amer.J.* 1998. V.62. P.136-141.
67. Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Interaction of carbon dioxide with surface of zirconia polymorphs. // *Langmuir.* 1998. V.14. N.13. P.3556-3564.
68. Pizzio L.R., Caseres C.V., Blanco M.N.. Equilibrium adsorption of 1,1-tungstophosphate anion on different supports. // *Applied Surface Science.* 1999. V.151. P.91-101.
69. Chung-Hsin Wu, Cheng-Fang Lin, Shang-Lien Lo, Tatsuya Yasunaga. Adsorption/desorption kinetics of MoO_4^{2-} onto γ - Al_2O_3 by the pressure-jump technique. // *J.Colloid and Interface Sci.* 1998, v.208, pp.430-438.
70. Vessenberg M.J., Joosten L.J.M., Heffels M.E.H., van Welsen A.J., de Beer V.H.J., van Santen R.A., van Veen J.A.R. Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces: a chemical approach. // *J.Phys. Chem.* 2000. V.104. P.8456-8461.
71. Nowack B., Stone A.T. The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto goethite. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. N.20. P.3627-3633.
72. Wen Po Cheng, Huang Ch., Pan J.R. Adsorption behaviour of iron–cyanide onto γ - Al_2O_3 interface: a coagulation approach. // *J.Colloid Interface Sci.* 1999. V.213. P.204-207.
73. Barakat M.A. Adsorption behaviour of copper and cyanide ions at TiO_2 -solution interface. // *J.Colloid Interface Sci.* 2005. V.291. P.345-352.
74. Hayes K.F., Roe A.L., Brown G.E., Hodgson J.K.O., Leckie J.O., Parks G.A. In situ X-ray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on α - FeOOH . // *Science*, 1987, v.238, p.783-785.
75. Tejedor-Tejedor M.I., Anderson M.A. Protonation of phosphate on the surface of goethite As studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility.// *Langmuir.* 1990. V.6. P.602-611.
76. Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A.. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.* 1993. V.57. P.2251-2269.

77. Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. Surface chemistry of ferrihydrite. Part II. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V.57. P.2271-2282.
78. Hug S.J., Sulzberger B.. In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO₂ in the aqueous phase. // *Langmuir*. 1994. V.10. P. 3587-3597.
79. 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.
80. Manceau A. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedral on free Fe(O,OH)₆ edges. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V.59. N.17. P.3647-3653.
81. Waychunas G.A., Rea B.A., Davis J.A., Fuller C.C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite crystalline FeOOH: Reevaluation of EXAFS results and topological factors in predicting geometry, and evidence for monodentate complexes. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1995. V.59. P.3655-3661.
82. Persson P., Nilsson N., Sjöberg S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V.177. P.263-275.
83. Sun X., Doner H.E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. // *Soil Sci.* 1997. V.61. N.12. P.865-872
84. Hug S.J.. In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V.188. P.415-422.
85. 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.
86. Manning B.A., Fendorf S.F., Goldberg S. Surface structure and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes.// *Environ. Sci. Technol.* 1998. V.32. P.2383-2388.
87. Connor P.A., McQuillan A.J. Phosphate adsorption onto TiO₂ from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study. // *Langmuir*. 1999. V.15. p.2916-2921.
88. Foster A.L., Brown G.E., Parks G.A. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides.// *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2003. V.67, N.11. P.1937-1953.
89. 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.
90. Ladeira A.C.Q., Ciminelli V.S.T., Duarte H.A., Alves M.C.M., Ramos A.Y. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic(V) adsorbed on gibbsite. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2001. V.65. P.1211-1217.
91. Schwertmann U., Cornell R.M. *Iron oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. 1991. VCH Publishers, Weinheim.
92. Pierce M.L., Moore C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. // *Water Res.* 1982. V.16. P.1247-1253.
93. 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.
94. Tsung-Hui Hsia, Shang-Lien Lo, Cheng-Fang Lin, Dar-Yuan Lee. Characterisation of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physycal methods. // *Colloids and Surfaces A*. 1994. V.85. P.1-7.

95. Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. // Environ.Sci.Technol. // 1987. V.21. P.589-594.
96. Degenhardt J., McQuillan J. Mechanism of oxalate ion adsorption on chromium oxide-hydroxide from pH dependence and time evolution of ATR-IR spectra. // Chem.Physics Letters. 1999. V.311. P.179-184.
97. Norico Yamaguchi, Masanori Okazaki, Takusei Hashitani. Volume changes due to SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} and H_2PO_4^- adsorption on amorphous iron(III) hydroxide in an aqueous suspension. // J.Colloid Interface Sci. 1999. V.209. P.386-391.
98. 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.
99. 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.
100. Печенюк С.И., Калинкина Е.В. Сорбционные свойства титаногелей. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. Вып.6. С.1251-1254.
101. Печенюк С.И., Калинкина Е.В. Сорбционные свойства цирконогелей. // Изв.РАН. Серия хим. 1996, Вып. 11. С.2653-2657.
102. Печенюк С.И., Калинкина Е.В., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И. Гетерогенный гидролиз хлорокомплексов Pt, Ir и Rh на поверхности оксигидроксидов Fe, Ti, Zr, Sr и In. // Коорд. химия. 1997. Т.23. Вып.10. С.768-772.
103. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Кузьмич Л.Ф., Михайлова Н.Л. Сорбционные свойства оксигидроксидов индия. // Изв.РАН. Серия хим. 1998. Вып.2. С.242-247.
104. Печенюк С.И., Калинкина Е.В., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И. Сравнительная характеристика сорбционных свойств кристаллического и аморфного оксигидроксидов самария. // Изв.РАН. Серия хим. 1998. Вып.4. С.583-587.
105. Pechenyuk S.I., Kalinkina E.V., Kuz'mich L.Ph., Matveenko A.I. Sorption properties of chromium(III) amorphous oxyhydroxides. // Colloids & Surfaces. 1998. V.A144. N 1-3. P.43-48.
106. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов. // Изв.РАН. Серия хим. 1999. Вып.6. С.1029-1035.
107. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И., Е.В.Калинкина. Сорбционные свойства оксигидроксидов, получаемых щелочным гидролизом растворов солей кобальта(II) и цинка(II). // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.3. С.397-402.
108. Печенюк С.И., Семушин В.В. Сорбционные свойства свежесажженных алюмогелей. Изв. АН. Серия хим. 2003. Вып.1. С.60-64
109. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции ОН-групп. // Изв. АН. Серия хим. 2001. Вып.9. С.1505-1511.
110. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.Ph. Changes in adsorption activity of metal oxyhydroxide hydrogels during their ageing in electrolyte solutions. // Colloids & Surfaces. 2001,180A, P. 259-266.
111. Печенюк С.И. Гетерогенные реакции твердых фаз с непостоянной величиной поверхности и компонентов раствора переменного состава. // Журн. физ. химии. 1989. Т.63. Вып.8. С.2155-2163
112. Giessen, A.A. van der. The structure of iron(III) oxide hydrate gels. // J.Inorg. Nucl.Chem. 1966. V.28, N.10. P.2125-2159.

113. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В. Сравнительные данные о свойствах гидро- и ксерогелей оксигидроксидов железа(III) и хрома(III). // Изв. Челяб. НЦ. Химия и биоэкология. 2004. Вып.3(24). С.62-66.
114. 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.
115. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Сорбция ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe(III), Cr(III), Zr(IV) // Журн. физ. химии. 2006. Т.80. Вып.10. С.1902-1907.
116. 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.1473-1476.119.
117. Печенюк С.И., Семушин В.В., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов алюминия. // Изв. Челяб.НЦ, химия и биология. 2006, вып. 4(34), с.64-68.
118. Печенюк С.И., Будникова Н.А. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа(III) и алюминия. // Вестник ЮурГУ. Математика, физика, химия. 2006. Вып.7. С.233-238.
119. Семушина Ю.П., Печенюк С.И. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов железа(III), циркония(IV) и хрома(III). // Вестник ЮурГУ. Математика, физика, химия. 2006. Вып.7. С.244-247.
120. Печенюк С.И., Иванов Ю.В., Семушина Ю.П. Пористость некоторых ксерогелей окси-гидроксидов железа(III), хрома(III) и циркония(IV). // Журн. неорг. химии. 2006. Т.51. Вып. 2. С. 233-236.
121. Scherer G.W. Structure and properties of gels. //Cement and Concrete Research. 1999. V.29. P.1149-1157.
122. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов в растворах электролитов. // Журн. неорганической химии. 2000. Т.45. Вып.9. С.1462-1467.
123. Наконечный В.Н., Печенюк С.И. К вопросу о составе цирконогелей. // Изв. Челяб.НЦ, химия и биология. 2006. Вып. 4(34). С.69-73.
124. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Наконечный В.Н. Определение размеров частиц в водных суспензиях гидрогелей оксигидроксидов железа(III), индия(III), алюминия, хрома(III), титана(IV) и циркония(IV). // Изв.РАН, Серия хим. 2005. Вып.5. С. 1083-1088.
125. Наконечный В.Н., Печенюк С.И. Пространственное моделирование микроструктуры гидро- и ксерогелей оксигидроксидов переходных металлов. //В кн. *Математические исследования в кристаллохимии, минералогии и петрографии. Труды II Всероссийской научной школы.* Апатиты, 2006. С.124-128.
126. Giles Ch.H., Smith D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. // J.Colloid Interface Sci. 1974. V.47. N.3. P.755-765.
127. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. вып.3. С.1104-1109.

Anion sorption on metal oxyhydroxides

Pechenyuk S.I.

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology Rare Elements and Mineral Raw
Materials of Kola Branch of RAS, Apatity*

The regularities and mechanisms of different (simple and complex, organic and inorganic) anion sorption on metal oxyhydroxide surface are considered and analyzed. Oxyhydroxide are mainly of iron, titanium, aluminium, chromium, zirconium and manganese. The modern theories fundamentals of ion sorption by oxyhydroxide with inner- and outersphere surface complexes formation are given in account. The data of surface complexes structure investigation are presented. The review envelops the period from 1987 to 2005 years. Bibliography - 127 references

Ключевые слова: сорбция, сорбент, сорбат, анион, оксигидроксид, поверхность, модель многоцентрового комплексообразования с распределением заряда, поверхностный комплекс, гелеобразные оксигидроксиды, равновесие, кинетика, изотерма, фосфат, арсенат, хромат, сульфат, фоновый электролит.