

Ю. В. ЕГОРОВ

СТАТИКА СОРБЦИИ
МИКРОКОМПОНЕНТОВ
ОКСИГИДРАТАМИ



Ю. В. ЕГОРОВ

**СТАТИКА СОРБЦИИ
МИКРОКОМПОНЕНТОВ
ОКСИГИДРАТАМИ**



МОСКВА АТОМИЗДАТ 1975

Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М., Атомиздат, 1975, 200 с.

Систематизированы и критически рассмотрены различные теоретические представления о сорбции на оксигидратах.

Проведен строгий количественный анализ взаимодействия ионов примесей с оксигидратами.

Книга написана для радиохимиков, химиков-аналитиков, химиков-технологов и гидрометаллургов. Материал может быть использован также специалистами в области водоподготовки и обезвреживания промышленных сточных вод, гидрохимиками, океанологами и химиками, занимающимися получением особо чистых материалов. Рассмотренные явления могут вызвать интерес у всех, кто изучает поведение примесей в растворах, в которых образуются или в которые вносятся извне оксигидратные осадки.

Рисунков 5, таблиц 4, библиография 420 названий.

Предисловие

Уровень современных исследований по сорбирующим оксигидратам в растворе в основном остается эмпирическим. Подавляющее большинство работ в этой области посвящено статике взаимодействия сорбента с сорбатом; кинетика процесса отражена в очень немногих статьях. Сорбционные системы с участием оксигидратных осадков чрезвычайно сложны. Природа и свойства индивидуальных оксигидратов разнообразны, что в сочетании с их стехиометрической и структурной неопределенностью в момент образования делает подчас практически невозможным воспроизводимое описание сорбционных явлений в этих системах. Несмотря на обилие публикаций по сорбирующим оксигидратам и важность этой темы, время подведения итогов еще не наступило: механизм сорбции оксигидратами изучен весьма не полно. Тем не менее ощущается потребность в книге подобного содержания, хотя бы и на чисто описательном уровне: слишком часто сталкиваются с сорбирующими оксигидратами и химики-технологи, и аналитики, и радиохимики, и гидрехимики.

В книге излагается современное состояние вопроса и предлагается ряд частных обобщений на основании анализа литературных данных и собственных исследований автора.

Предлагаемая вниманию читателя книга написана для радиохимиков, химиков-аналитиков, химиков-техно-

логов и гидрометаллургов. Материал, изложенный в ней, могут использовать также специалисты в области водоподготовки и обезвреживания промышленных сточных вод различного происхождения, гидрохимии, океанологи и химики, занимающиеся получением особо чистых материалов.

Книга рассчитана на научных работников, инженеров, преподавателей высших учебных заведений и студентов-старшекурсников.

Автор благодарит всех коллег, с которыми он работал в разное время над вопросами, затронутыми в этой книге, и в первую очередь: Н. Д. Бетенекова, А. С. Любимова, В. М. Николаева, В. Д. Пузако, Е. В. Ткаченко, Б. Н. Хрусталева и Г. И. Шуракову. Автор выражает также свою признательность В. В. Вольхину, В. И. Гребенщиковой, И. В. Мелихову, Н. Б. Михееву и Н. А. Рудневу за неоднократный обмен мнениями, доброжелательную критику и уважение к теме.

*Автор
Свердловск*

Во многих препаративных, аналитических и технологических задачах встречается необходимость концентрировать малые количества радиоактивных и стабильных примесей. Концентрирование может быть первой ступенью анализа какого-либо раствора на содержание микрокомпонентов или приемом удаления или утилизации этой примеси. С этой целью часто применяют методы соосаждения и сорбции.

Соосаждение примеси с образующимся осадком-коллектором в растворе — явление буквально повсюду. Если не проводить резкой грани между соосаждением и сорбцией на готовом осадке, то можно утверждать, что переход микрокомпонента из раствора в твердую фазу как физико-химический процесс существует во всех системах, где только возникает граница раздела фаз раствор — осадок.

Учение о соосаждении и сорбции осадками является составной частью нескольких наук, в первую очередь аналитической химии и радиохимии. Значительные разделы посвящены этому явлению в геохимии и гидрохимии. Кроме того, соосаждение и сорбция осадками как технологические приемы являются важнейшими процессами химической технологии: от получения сверхчистых материалов до обезвреживания сточных вод.

Сорбирующие осадки могут быть веществами различной химической природы, и их объединяет лишь единственное общее свойство — плохая растворимость. Чаще всего это сульфаты, сульфиды, фосфаты, карбонаты, фториды, хроматы и другие труднорастворимые соли и широчайший класс соединений — оксигидраты (будем включать сюда гидратированные окислы и соб-

ственно гидроокиси). Микропримесью может служить растворенный в воде электролит (технологический или научный интерес могут представлять также катионы и анионы), вещества органического происхождения и сложные ассоциаты и молекулы вплоть до коллоидов. Из всего многообразия систем этого вида значительное внимание исследователей уделено оксигидратным системам с радиоактивной примесью, поскольку пока только радиометрические методы позволяют следить за поведением вещества в наивысшей степени разбавления.

Описание способов выделения, разделения и концентрирования радиоактивных веществ с помощью сорбционных приемов составляет содержание одного из важных разделов прикладной радиохимии. Исторически, в первую очередь в связи с открытием радия и установлением его аналогии с барием, были изучены кристаллические солевые коллекторы. Оксигидратные сорбирующие осадки в это время еще не получили широкого распространения, и их изучали в основном средствами аналитической химии и для ее нужд. Богатые возможности этих коллекторов были выявлены несколько позже, во время возникновения промышленной радиохимии в связи с двумя задачами: технологией чистых радиоактивных изотопов, в первую очередь делящихся материалов, и очисткой сточных вод от продуктов деления. Такие доступные вещества, как оксигидрат железа и гидратированная двуокись марганца, обладающие универсальными коллекторными свойствами, стали обычными компонентами радиохимических сорбционных систем.

Наибольшее число публикаций в этой области связано с именами В. В. Вольхина, З. Коларжика, Дж. и М. Курбатовых, Ю. В. Морачевского и А. И. Новикова, В. И. Плотникова, В. Т. Чуйко.

Оксигидратные сорбционные системы обычно рассматривали вне связи с теорией А. П. Ратнера, который еще в 1936 г. предложил формулы для описания адсорбции на гетерополярных осадках [1]. Кроме того, обстоятельства сложились так, что, за некоторым исключением, системы с препарированными сорбентами и со свежееобразованными осадками изучали и изучают разные группы исследователей, которые пользуются подчас несовпадающими терминами, вследствие чего

нетрудно вынести впечатление об избытии взаимоисключающих гипотез о закономерностях и механизме сорбции примесей оксигидратами. Результаты исследований последних лет показали, что невозможно разобщить сорбционные явления, протекающие с участием свежих осадков и заранее приготовленных оксигидратных препаратов, включая новые неорганические иониты типа фосфата циркония. Кинетика оксигидратных сорбционных систем изучена только на примере гидроокиси магния [2], и обобщения здесь пока преждевременны.

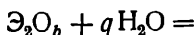
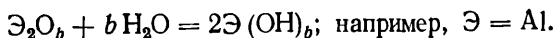
Большой опыт исследований оксигидратных систем говорит о том, что в этих системах может возникнуть по крайней мере эмпирическое сорбционное равновесие, которое хотя и не позволяет применять строгие формулы химической термодинамики, но представляет собой воспроизводимое явление и подчиняется целому ряду количественных закономерностей.

Ниже будут рассмотрены изотермы сорбции и влияние на степень сорбции таких основных параметров системы, как рН, содержание массы коллектора и конкурирующих примесей. Кроме того, дан обзор основных взглядов на природу сорбции микропримесей оксигидратами.

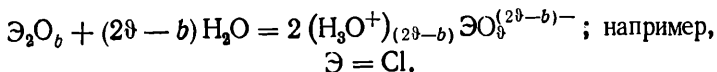
Автор пошел по пути описания систем возрастающей сложности: однородные системы, системы с неоднородным сорбентом и системы с неоднородным сорбатом. Наверное, так легче следить за тем, какие особенности сорбционной статистики вытекают из самых общих закономерностей гетерогенных систем, а какие являются следствием усложнений систем — следствием так называемой «сорбционной неоднородности».

2.1. Общее состояние проблемы и классификация форм связанной воды

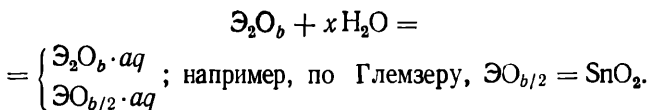
Избирательность оксигидратных коллекторов, их емкость и прочие статические и кинетические сорбционные параметры в сильной степени зависят не только от химической природы и структуры осадков, но и от природы включения в них молекул воды. Сейчас нет сомнений в том, что безводный окисел не способен сорбировать ионы электролитов до тех пор, пока не гидратируется; известно также, что емкость и специфичность неорганических сорбентов (ионитов) сильно зависят от содержания в них воды и уменьшаются при обезвоживании. Глемзер в 1961 г. дал классификацию систем окисел — вода, предложив различать четыре главных типа связи молекул воды с окислом: гидроокиси, гидраты окисей, соединения гидроксония и оксиакваты. Был предложен и общий термин для обозначения всевозможных систем этого рода — акваокислы*, т. е. все неорганические соединения, которые экспериментально (аналитически) или формально можно свести к окислу и воде:



$$= \begin{cases} \text{Э}_2\text{O}_b \cdot q \text{H}_2\text{O}; \\ \text{ЭO}_{b/2} \cdot q \text{H}_2\text{O}, \text{ если } b \text{ четно; например, } \text{ЭO}_{b/2} = \text{WO}_3, q = 1. \end{cases}$$



* Впредь как синоним «акваокисла» в книге употребляется термин «оксигидрат» как более часто встречающийся в химической литературе на русском языке.



Здесь b — валентность элемента (Э), образующего окисел; ϕ — координационное число этого же элемента при образовании оксианиона; x — неопределенный, в общем случае нецелочисленный, коэффициент; aq — обозначение того факта, что окисел содержит в своем составе воду, обнаруживаемую любым деструкционным (например, термовесовым) методом.

Несмотря на то, что подобные системы — один из самых старых объектов химических исследований, состояние вопроса еще двадцать лет назад оставалось неопределенным. Обычные химические (химико-аналитические) методы исследования, связанные с разрушением образцов, не могли дать определенного ответа о природе связи воды в окисле. Прежняя химическая литература располагала значительным числом публикаций по этому вопросу, среди которых были и дискуссионные работы, но взгляды исследователей, придерживавшихся противоположных точек зрения на природу связи воды в окисле, поневоле имели интуитивную окраску и строго не были обоснованы. Отличить гидроокись от гидратированного окисла или от соединения гидроксония можно только тогда, когда структура этого соединения известна полностью вплоть до положения атомов водорода. Этого можно было бы достичь, сочетая, например, нейтронографические методы исследования с рентгенографическими.

Сведения об ОН-группах, кристаллизационной воде или H_3O^+ -ионах в акваокислах можно получить измерением инфракрасных (ИК) спектров и спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), причем эти исследования можно проводить с порошками и без точного знания структуры. Таким образом, только освоение методов ИКС и других оптических методов, ЭПР, ЯМР, ЯГР, нейтронографии и электронографии в сочетании с рентгеноструктурными и усовершенствованными деструкционными методами дало возможность более обоснованно судить о природе связи воды в оксигидратах.

Четыре типа связанной воды в своей классификации (адсорбированная и капиллярная вода не рассматриваются) Глемзер считает скорее примерами предельного

состояния, крайними случаями, потому что в реальных системах не всегда удается провести резкую границу между этими типами или отнести конкретный вид, например, к чистой гидроксиде. Налицо положение, обычное для многих классификаций, допускающих смешанные, переходные состояния, несмотря на ярко выраженные граничные, предельные случаи; нечто подобное можно встретить и в теории химической связи (ионная и ковалентная связь), в учении о внешне- и внутрисферных комплексах, в классификации адсорбционных явлений (хемо- и физисорбция).

Глемзер приводит следующие примеры «чистых» типов в твердом состоянии:

Тип А — соединения, кристаллизующиеся в ионной решетке, которая построена из катионов и OH^- -ионов, например NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и, вероятно, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, кристаллизующиеся в решетке типа CdI_2 . В некоторых случаях, например в KOH , $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, могут возникать водородные мостики*, которые характерным образом сказываются на ИК-спектре: чем сильнее это взаимодействие, тем короче расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ и тем в более длинноволновой области должна лежать полоса валентных колебаний OH -групп. Слабая водородная связь обнаружена также в гидроксиде неодима [4], которая на основании термографической характеристики разложения представлена в виде $\text{Nd}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5], хотя, по данным работы [4], вся связанная вода на основании ИК-спектров принадлежит гидроксильным группам.

Существуют и так называемые нестехиометрические гидроксиды: водосодержащие пиролюзит (δ - и γ -формы) и окись алюминия. Эти соединения «нестехиометричны» в отношении содержания OH -групп.

Тип В — в решетке соединения можно выделить отдельные группы $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$ с преимущественно ковалентной связью между центральным атомом Э и его лигандами (кислород, OH -группы), например H_2SO_4 (тв.), H_3PO_4 (тв.), H_5IO_6 (тв.).

Тип С — этот случай не удовлетворяет ни образованию решетки из катионов металла и OH -ионов, ни варианту В. Здесь рассматривается решетка окисла, в ко-

* «Гидроксильная» связь $\text{OH}\dots\text{OH}$ по [3], по-видимому, принципиально отличается от $\text{OH}\dots\text{O}$.

торой определенные позиции заняты отдельными координированными молекулами воды: в результате образуются гидраты окислов, например $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Недавно описан более сложный случай гидратации окисла. В соединении $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ вода также координирована, но молекула этого соединения, будучи двуйдерной, содержит в координационном отношении неравноценные атомы рения [6].

С помощью ЯМР показано, что не существуют соединения с формулами H_2WO_4 , H_2MoO_4 , HVO_3 , $\text{H}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а есть только соответствующие гидраты окислов. Координированные молекулы воды с окружающими атомами связаны слабо (вандерваальсовы силы или водородные связи), но и это взаимодействие смещает частоты основных колебаний. Несколько позже [7] методами ИКС и ЯМР было установлено, что «желтая вольфрамовая кислота», являясь гидратом WO_3 , представляющего собой полимер, все-таки содержит незначительное количество свободных групп OH . Однозначное отнесение деформационной полосы δ_{HOP} в инфракрасных спектрах к кристаллизационной воде возможно не всегда: часто эта полоса бывает размыта, что может быть результатом влияния так называемой «сопутствующей» воды (адсорбционно или капиллярно связанной).

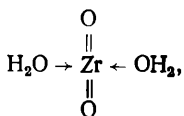
Иногда вообще трудно провести резкую границу между кристаллизационной и физически адсорбированной (сверхстехиометрической) водой, которая также сильно структурирована [8—11] и образует десятки слоев вблизи поверхности [12], поскольку на ней, как правило, имеются заряженные центры, образующиеся вследствие либо диссоциации поверхностных групп, либо адсорбции из раствора [13]; такая «аномальная» вода может обладать значительной устойчивостью [14].

Высказывалось мнение, что физически сорбированная вода, во всяком случае некоторая часть ее [15], в действительности связана с помощью водородных связей с поверхностными гидроксилами, которые практически всегда покрывают даже обезвоженные окислы, насыщая химические связи на границе раздела фаз. Например, известно, что поверхность окиси кремния в обычных условиях и тем более после помещения в водный раствор покрыта OH -группами [16]; то же можно сказать и о соответствующих препаратах Ge , Ti , Zn , Al и др., по-

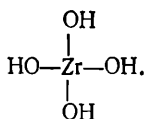
верхность которых наряду с гидроксильными группами содержит некоторое количество молекулярной воды [17, с. 111].

Тип D — этот случай, реализующийся в таких соединениях, как $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_3^-]$ или $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSeO}_4^-]$, как правило, не относится к твердым нерастворимым осадкам, и мы его рассматривать не будем.

Наиболее неясным остается вопрос о четвертом типе классификации Глемзера — оксиакватах. Эти вещества, по мнению некоторых ученых (Глемзер приводил пример двуокиси олова), якобы не имеют вполне определенных кристаллогидратов, граница между химически связанной и адсорбированной водой у них резко размыта и зачастую неопределенна доля поверхностных гидроксидов в гидратном покрове окисла. При термодинамических исследованиях такие препараты не обнаруживали характерных «площадок», которые можно было бы отнести к определенному типу связанной воды; складывалось впечатление, что оксиакваты — это просто «мокрые» окислы [18], т. е. окислы, содержащие громадное удельное количество преимущественно адсорбированной воды. Среди таких веществ называют [кроме соединений олова (IV)] окислы Zr, Ti, Nb, Ta и иногда Th. Например, У. Б. Блюменталь [19] считает, что даже состав идентифицированного кристаллогидрата $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не более чем случаен; оксигидрат циркония (а также титана), по его мнению, состоит из мельчайших кристалликов двуокиси, поверхность которой хемосорбирует молекулы воды вследствие возникновения неустойчивых ковалентных связей, т. е., по Блюменталю, верна формула



а не



Это мнение оспаривает Л. М. Зайцев [20], который показал, что гидроокись состава $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ все-таки существует, хотя устойчивость ее и невелика — всего

несколько часов. Старение этого соединения идет через образование $ZrO(OH)_2 \cdot mH_2O$, а высушивание на холоду приводит к $ZrO_2 \cdot xH_2O$. Автор работы [20] рассматривает возможность образования и существования трех типов конденсированных гидроокисей, в основе строения которых в качестве главной структурной единицы лежит четырехчленный циркониевый цикл. α -Гидроокись — замкнутый тетрамер, в котором атомы циркония связаны с помощью двух ол-мостиков; β -тип отличается частичной (50%) оксоляцией внутри цикла. По-видимому, подобный брутто-состав характерен и для «составившейся» гидроокиси титана [21]. γ -Тип соответствует полной оксоляции кольца, но и β - и γ -модификации содержат по восемь «концевых» (внешних) гидроксильных групп, которые способны обменно функционировать, в частности обмениваться на анионы раствора. При дальнейшем старении, а тем более высушивании, доля этих концевых гидроксидов падает, но некоторая их часть может оставаться и в воздушно-сухом препарате.

Недавние исследования «оловянных кислот» [22] с помощью ЯГР и ПМР показали, что эти вещества и продукты их частичного обезвоживания трудно считать определенными соединениями, но координационно не насыщенные атомы олова на поверхности микрокристаллов SnO_2 , присоединяя гидроксильные ионы или молекулы воды, несомненно, восстанавливают гидроксильный покров частиц даже у предварительно высушенных образцов. Хемосорбция воды, сильная поляризация ее молекул при включении кислородного атома в ближайшую координационную сферу атома олова искажают расстояние между протонами, вследствие чего один из них смещается в сторону соседнего атома кислорода: так фактически возникают две ОН-группы. Эти взгляды высказывались и раньше [16] в работах по гидратации поверхности частиц коллоидного кремнезема, из которых следовало, что молекулы воды, взаимодействующие с координационно не насыщенной поверхностью частиц, могут расщепляться, и при этом водород смещается в сторону атома кислорода поверхности, а гидроксильная группа присоединяется к атому кремния; результатом является образование двух ОН-групп. Если частицы слишком велики, то доля подобного гидроксильного покрова в общей гидратации исчезающе мала и не определяет среднего состава твердой фазы.

Помимо чисто поверхностных гидроксильных групп могут быть и так называемые внутриглобульные [23], которые были обнаружены в некоторых образцах силикагелей, подвергшихся гидротермальной обработке, и в других системах [24, 25] кинетическим методом, методом дейтерообмена с масс-спектрометрическим контролем и методом ИКС. Впрочем, хемосорбция воды, объясняемая возникновением сильных водородных и даже донорно-акцепторных связей, не обязательно завершается образованием гидроксильных групп, как было показано на примере окиси алюминия [26]. По-видимому, состояние протонов в связанной воде в общем случае таково, что даже при твердо установленном брутто-составе гидрата эти протоны нельзя всецело относить ни к гидроксильным группам, ни к структурным аквагруппам. Вероятно, модель «протонного газа» в водных растворах кислот [27] можно применить и к гетерогенным системам [28], когда на границе раздела фаз твердое — жидкость образуются слои структурированной воды, природа связи которой может быть различной: от диполь-дипольного взаимодействия до хемосорбции.

Более отдаленные слои сорбированной воды также структурированы и связаны силами диполь-дипольного взаимодействия с первичным гидроксильным покровом, т. е. физически адсорбированы. Подобные результаты могут объяснить разночтения при составлении всевозможных эмпирических формул гидратированной SnO_2 : скорее всего нет единственной и четкой связи между содержанием воды в «оловянных кислотах» и оловом. Однако, по мнению авторов работы [22], «не менее очевидно и то, что оловянная кислота — не просто „мокрая SnO_2 »». Этот вывод разделяют и другие авторы [29], которые считают, что «оловянные кислоты» содержат и ОН-группы, и H_2O , и в ряде случаев брутто-состав этих оксигидратов, определяемый обычными аналитическими методами, хорошо воспроизводим, хотя остается неясным, каковы форма и прочность связи молекул воды.

В довольно старой дискуссионной работе Хюттига [30] признается возможность того, что в системе SnO_2 — H_2O вода может быть связана различно: химически, осмотически и капиллярно, но эти типы оксигидратов могут находиться в состоянии истинного или псевдорав-

новесия. Если эта связь достаточно подвижна, то при непрерывном обезвоживании подобных препаратов трудно ожидать, что будет явно изолирован какой-либо химически определенный гидрат: кривая обезвоживания в этом случае монотонная и лишена характерных ступенек. Эта же мысль встречается и в более поздних работах. Например, С. П. Габуда [31], изучая подвижность и форму связи молекул воды в цеолитах методом ЯМР, пришел к выводу, что необходимо считаться с взаимодействием молекул воды не только с жестким каркасом и катионами, но и друг с другом, потому что коллективное поведение молекул воды иногда оказывается решающим. Иными словами, вода в оксиакатах может быть и неравноценной кристаллографически (т. е. находиться в неэквивалентных положениях), но оставаться неразличимой даже методом ЯМР; на кривых дегидратации в этом случае может и не оказаться ступенек.

Несмотря на многообразие оксигидратных коллекторов, используемых с разными целями, основная масса работ, посвященных исследованию и применению этих осадков, связана с упоминанием довольно ограниченного круга веществ: в первую очередь это — оксигидраты железа, алюминия, марганца и гели кремневой кислоты; в заметно меньшей степени — оксигидраты цинка, хрома, титана, циркония, магния и др. Бесспорное первенство здесь принадлежит оксигидрату железа, который, будучи дешевым и универсальным коллектором, давно используется в практических задачах и достаточно хорошо изучен. Ввиду особой важности этого соединения, а также гидратных осадков алюминия и марганца (IV) рассмотрим подробнее современное состояние вопроса об их природе (получение, старение, формы включения воды).

2.2. Оксигидрат железа (III)

Правильнее было бы говорить о природе и свойствах того «бурого хлопьевидного осадка», который выпадает из водного раствора любой соли железа (III) при повышении pH. Затруднение возникает уже при выборе названия этого продукта. Традиционно многие авторы называют его «гидроокисью железа»; очень часто этот термин сопровождают определениями «аморфная» или

«рентгеноаморфная»* гидроокись [33, 34], «коллоидная» гидроокись [35], «аморфный гидроксгель» [36], «полимерная гидроокись железа» [37], причем Краузе различает ортогидроокись, изоортогидроокись, полиортогидроокись и полиизоортогидроокись [38], имея в виду различные способы ее получения, а Глемзер называет этот «коричневый продукт» «конденсированной гидроокисью» [3]. Значительная группа авторов предпочитает (или использует наряду с термином «гидроокись») название «гидрат окиси железа», «гидратированный окисел» или «водная окись железа» (гель) [12, 18, 39, 40]. В последнее время часто стали употреблять название «оксигидрат железа» («аморфный», «гелеобразный» и др. [33, 41]).

Вейзер [18] вообще считает, что термины «гидроокись» и «гидратированный окисел» имеют вполне равноценное содержание, а гелеобразные осадки таких соединений можно называть «гидратированными гидратами» или «гидратированными гидроокисями», поскольку (по Вейзеру) большинство гелей окислов и их зольей состоит из агломерированных крохотных кристалликов окислов или простых гидратов (или гидроокисей), что более вероятно, нежели полимеризация и образование продуктов конденсации различных степеней сложности.

Выбор названия для этого осадка, может быть, и не столь важен: многолетняя практика использования всех перечисленных терминов непреодолимых трудностей не создала, тем более что некоторые авторы даже на страницах одной работы называют это вещество по-разному [39], но обилие названий говорит о неопределенности состава. Гораздо важнее знать, что представляет собой этот продукт структурно и химически, какова роль связанной с ним воды, что такое общеизвестное старение этого осадка. Иными словами: каковы метастабильные и равновесные модификации этого геля и существует ли вообще соединение $Fe(OH)_3$? А если существует, то как соотносится с известными кристаллическими формами оксигидроокисей железа?

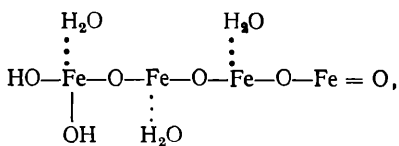
Сейчас если некоторые авторы и упоминают о соединении с формулой $Fe(OH)_3$, то при этом делают серьез-

* Совершенно очевидно, что объем терминов «аморфный» и «коллоидный» изменяется в соответствии с методом установления степени «аморфности» [32].

ные оговорки. Вейзер с соавторами, который отрицает полимерную структуру подобных осадков, в обзорной статье о строении коллоидальных систем гидратированных окислов критикует попытки описывать эти системы с позиций координационной теории [18]. На основании рентгеновских исследований и приложения правила фаз (построение изобар дегидратации) эта группа авторов сделала вывод о том, что не существует ни соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ни любой другой конкретный его гидрат.

Авторы школы Фейткнехта [42] считают, что существование гидроокиси с формулой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ весьма сомнительно, и эту точку зрения разделяет Глемзер [43], которого выражается общей формулой $\text{FeO}_n(\text{OH})_{3-2n}$. ЯМР установил, что непосредственно в момент осаждения это неустойчивое соединение (ортогидроокись, по Краузе), возможно, и образуется, но немедленная дальнейшая его конденсация приводит к продукту, состав которого выражается общей формулой $\text{FeO}_n(\text{OH})_{3-2n}$.

Краузе в дискуссии с Фейткнехтом и Глемзером [33, 44, 45] указывал, что эта формула все-таки отвечает составу аморфного геля приблизительно, если кроме химически связанных групп OH учитывать еще и координационно включенную воду. При этом он предлагал следующую структурную формулу:



откуда следовало $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{O}_{0,25} \approx \text{Fe}(\text{OH})_3$.

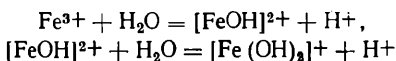
Более обоснованные суждения о природе «бурого геля» высказаны на основании физических методов исследований. Глемзер [43] методами ИКС и ЯМР доказал, что это соединение содержит в своем составе OH -группы, и поэтому его можно скорей всего называть гидроокисью (не приписывая ему, однако, формулы ортогидроокиси). Проследивая различие между этим веществом и некоторыми нестехиометрическими гидроокисями (например, гидроокисью алюминия), Глемзер называет его «конден-

сированной гидроокисью», которая образуется при взаимодействии ОН-групп и удалении молекул воды.

Этот взгляд хорошо согласуется с координационно-химической теорией гидролиза солей многовалентных металлов [46—48], в частности солей железа (III) [35, 37, 49—57].

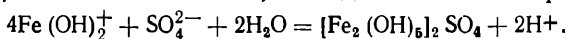
По данным Ардена [49], реакцию NaOH с растворенным сульфатом железа (и железо-аммонийными квасцами) следует рассматривать с участием ряда гидролизированных ионов: $[\text{Fe}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Fe}_2(\text{OH})_5]^+$. Существование ионов типа $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ на основании потенциометрических данных, кривых осаждения и электропроводности показать не удалось.

Константы двух первых стадий гидролиза



были вычислены и оказались равными: $K_1 = 1,25 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 4,2 \cdot 10^{-4}$.

В точке, соответствующей прибавлению 2,49 моль NaOH на 1 г-атом железа, выпадает осадок по реакции

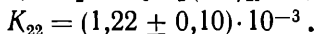
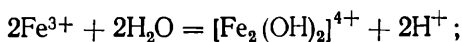
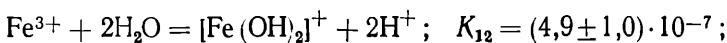
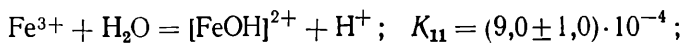


При дальнейшем приливании щелочи осадок постепенно теряет сульфатные ионы.

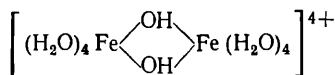
Сходным образом протекают реакции и в случае, если взят раствор чистого сульфата железа. Исследование показало, что полный гидролиз — процесс медленный, и устойчивое состояние равновесия в системе достигается через пять-шесть месяцев. Это подтверждают и более поздние исследования Фейткнехта и Михаэлиса [51], которые также признают, что при добавлении щелочи в раствор перхлората железа между ионами $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ устанавливается метастабильное равновесие. Шлигер [55], изучив термохимию гидролиза железа в 3 M NaClO₄ при 25° C, рассчитал энтропийный и энтальпийный эффекты для реакций образования почти тех же гидролизированных форм: $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$.

Сравнительно недавние магнетохимические и спектрофотометрические исследования [53] показали, что в растворе перхлората железа (III) образуется димер $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ как следствие ступенчатого гидролиза и

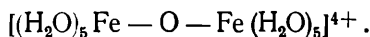
оляции. Авторы использовали в расчетах данные Хед-стрема [58], который принимал три стадии гидролиза:



Наиболее вероятной структурой димера признана следующая:



которая лучше согласуется с его магнитными свойствами, нежели формула



В некоторых других соединениях подтверждается не только существование этого димера [50], но и $[\text{Fe}_2\text{OH}]^{5+}$ [54], а также приводятся сведения о скорости и механизме образования этого двуядерного изополиоснования [57].

Факт образования такого димера содержит в себе все принципиальные особенности дальнейшего последовательного гидролиза и полимеризации. Можно этот процесс рассматривать несколько по-иному: координированная вода (аквогруппы), первоначально октаэдрически окружающая ион железа, «превращает» его в аквакислоту [59], а последовательной протолиз этой аквакислоты формально равнозначен гидролизу. Ол- и диол-связи образуются по всем октаэдрическим направлениям: именно так может возникнуть и расти первичная частица будущего геля. Если наряду с процессами протолиза (гидролиза) и оляции (полимеризации) рассматривать также и процесс оксоляции (отщепление протонов от ол-мостиков), то станет ясным, что в условиях, обеспечивающих возможность протекания этих реакций, в растущих глобулах уменьшается заряд, приходящийся на один атом железа (к этому приводят только протолиз и оксоляция). В соответствии с координационно-химическими представлениями вместо части ол-групп или концевых гидроксильных групп присутствуют анионы исходной соли или электролитического фона.

Гидролитическую полимеризацию солей трехвалентного железа (нитраты, хлориды и перхлораты) недавно исследовали методами центрифугирования (седиментации), диализа, гелевой фильтрации и потенциометрически [35]. Электронномикроскопически показано, что полученный коллоид гидроокиси железа состоит из сферических глобул диаметром 70 Å, которые функционируют как поликатион $[\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}]_n$, где $x=2,4 \pm \pm 0,1$, а по данным центрифугирования, $n > 900$ и средняя молекулярная масса $1,4 \cdot 10^5$. (Средний размер не зависит от степени гидролиза.) Эти поликатионы гидратированы и пространственно связывают анионы, например, нитрат-ионы в глобулах ($[\text{NO}_3^-] [\text{Fe}^{3+}] \approx 0,6$). Авторы работы [35] допускают, что в полимере ионы железа соединены скорее всего двумя гидроксильными мостиками (ол-мостиками) и, кроме того, в некоторых вершинах октаэдра могут находиться и свободные ОН-группы.

Если в работе [35] исходные растворы соли железа были, как правило, довольно концентрированные (приблизительно 0,3 М), то Фейткнехт с сотрудниками [60] в опытах по ультрацентрифугированию убедительно показали, что коллоидная (аморфная) гидроокись железа образуется в интервале $\text{pH}=5 \div 12$ даже на уровне 10^{-8} М (хлориды и хлораты в 0,01 н. NaClO_4).

Выпадающий в таких системах осадок структурно в основном построен так же, но момент его выпадения сильно зависит от способа сливания растворов щелочи и соли железа и особенно от природы и количества присутствующих в растворе посторонних электролитов. При этом изменяются размеры глобул и доля ол-мостиков и анионов в них, а также степень оксоляции. В образовавшемся осадке протекают процессы замещения анионов гидроксильными группами, конденсации гидроксильных групп и, возможно, оксоляции, причем как замещение, с одной стороны, так и оксоляция совместно с выходом аниона из осадка — с другой, есть процессы электрохимически сбалансированные, и внешне это явление выглядит как десорбция кислоты, «захваченной» оксигидратным осадком при его образовании.

Все многообразие подобных особенностей касается только меры (доли) того или иного структурного элемента в оксигидрате. Но принципиально аморфный оса-

док «гидроокиси железа» содержит в своем составе (если не учитывать адсорбированную воду) ол- и оксо-мостики, концевые гидроксильные группы, координированные молекулы воды и в первый момент — при недостаточно высоком значении pH — анионы раствора в «концевом» положении и, возможно, в роли мостиков. Это заключение находится в полном согласии с современными координационно-химическими взглядами на природу гидроокисей и основных солей различного состава и строения, которые содержат гидроксо-, ацидо-, акво-, μ -ацидо, μ -ол- и оксогруппы [61].

Система с таким осадком термодинамически неравновесна и с большей или меньшей скоростью устремляется к равновесному состоянию: в этом случае говорят, что осадок стареет. Это явление — процесс самопроизвольный, и проявляется он в изменении всевозможных макро- и микроскопических параметров осадка. Еще Габер [62] развил теорию, которая была основана на сопоставлении скорости двух процессов: «усложнения» (образования скоплений) — v_1 и «упорядочения» — v_2 . Если $v_1 < v_2$, то сразу образуется кристаллический осадок; в противном случае осадок аморфен, и требуется (иногда значительное) время для его упорядочения и перехода в кристаллическое состояние. В общем случае процесс старения гидроокисей не сводится к простому, монотонному переходу аморфной фазы в кристаллическую. Например, описан случай, когда гидроокись хрома [63], выпавшая под действием аммиака в виде правильных кристаллов, в дальнейшем вновь аморфизировалась, и наступил новый этап старения осадка. Рост кристаллов $Nd(OH)_3$ [64] также может сопровождаться частичной аморфизацией.

Нельзя считать, что вначале всегда выпадает только «аморфная» гидроокись железа, которая начинает стареть с некоторого момента после своего образования. Наступление этого момента и сама скорость старения сильно зависят от многих факторов: порядка и скорости сливания растворов соли и щелочи, температуры, pH и особенно от присутствующих в растворе посторонних электролитов или иных примесей. Начальные стадии изменения поверхности твердых тел могут быть иногда едва уловимыми; во всяком случае сроки наступления этих изменений всецело зависят от способа их обнаружения.

По старению различных осадков (в особенности по аморфным оксигидратам) существует обширная литература. То, что можно назвать старением, складывается из нескольких параллельно и последовательно идущих процессов. Старение заключается в уменьшении кажущегося объема осадка, улучшении его седиментационных, реологических и фильтрующих свойств, ухудшении сорбционной и каталитической способности и растворимости. Кроме того, структурный анализ показывает, что в первоначальном аморфном геле со временем обнаруживается кристаллическая фаза, общее содержание и соотношение форм воды [65] (связанной и адсорбированной) также изменяются и, как правило, уменьшаются; часто захваченные при возникновении геля примеси (в частности, анионы) снова переходят в раствор.

Можно сказать, что изменение любого параметра, отражающее старение в целом, если его выразить количественно, обязательно асимптотически зависит от времени, потому что конечное состояние «бурого геля», химически и кристаллохимически достаточно подробно изученное, строго определенное: старение приводит к образованию гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и в конечном итоге гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [34, 66—69]. Что касается самого процесса старения аморфной гидроокиси железа, то данные, приводимые в литературе, не во всем сопоставимы; кроме того, методы исследования не всегда были достаточными для обоснованного вывода о структурных изменениях осадка.

За небольшим исключением [70, 71], почти нет работ по исследованию старения в маточном растворе, а всякое извлечение осадка, промывка его, высушивание и даже измельчение приводят к тому, что структура соединения во время такого препарирования существенно изменяется.

Если исходить из результатов исследования старения «бурого геля», сообщенных в литературе, то можно описать это явление, указав основные его черты и стадии.

Стадийность старения. Краузе [72] считает, что старение — это по существу процесс самопроизвольного перехода аморфной ортогидроокиси железа в кристаллический гетит, который определяется автором как $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ или $\alpha\text{-FeOOH}$ [73]: ортогидроокись (аморфн.) \rightarrow полиортогидроокись (аморфн.) \rightarrow железистая

кислота (аморфн.) и α -железистая кислота (цепи) \rightarrow полижелезистые кислоты (крист.) \rightarrow гетит (крист.).

Исследования П. С. Мелешко [74] показали, что при старении осадка, полученного из хлорного железа осаждением NH_4OH , происходит потеря связанной с ним воды. Если исходный продукт выразить формулой $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n=3, 4, 5, 6$), то конечный продукт старения будет моногидратом. Данные о потере воды находятся в согласии с наблюдениями П. Т. Данильченко [39] и с известным фактом существования двух кристаллографически различных модификаций моногидрата окиси железа (α и γ): гетита и лепидокрокита. Глемзер в обзоре систем окисел—вода [3] указывает, что в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ вообще имеется четыре определенных гидроокиси: $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетит), $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ (лепидокрокит) и ферромагнитная $\delta\text{-FeOOH}$.

В работах Вейзера [18] не разделяются взгляды о существовании нескольких видов гидратов, признаются только два конкретных моногидрата: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гетит) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (лепидокрокит). Считая, что большинство гелей окислов и зольей состоит из агломерированных крохотных кристалликов окислов или простых гидратов (или гидроокисей), адсорбирующих воду, Вейзер признает малоубедительным допущение полимеризации и продуктов конденсации различной степени сложности. Он считает (в противовес Краузе), что данные рентгеноструктурного анализа и данные диаграмм состав—свойство не позволяют приписывать молекулярную структуру свежесажженным гелям и истолковывать старение в терминах полимеризации, «циклизации», агрегации с образованием оксо-мостиков.

Взгляды Вейзера были изложены еще в 1939 г., когда не существовали прямые методы обнаружения ольсвязей, но его замечание о том, что только на основании данных титрования оксидных зольей нейтральными солями нельзя прийти к достаточно обоснованному выводу, что эти золи представляют собой коллоидные электролиты, содержащие основные соли или комплексы Вернера, остается справедливым по сей день.

Многие авторы расходятся в характеристике исходного (еще не «состарившегося») «бурого геля». Например, в работе [52] указывается, что по крайней мере частично кристаллическое строение имеют уже полиядерные комплексы, образующиеся при гидролизе нитрата

железа ($[\text{OH}^-] : [\text{Fe}^{3+}] > 1$), а старение (при 20°C) сказывается на снижении растворимости этих комплексов вплоть до $\text{pH} \geq 2,5$, когда в результате флокуляции образуется гель (размер частиц $20\text{--}30 \text{ \AA}$) состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,4 \text{ H}_2\text{O}$. Гели, по данным работы [40], также (по крайней мере частично) кристаллические, причем размер частиц, вычисленный из удельной поверхности, почти в два раза больше, нежели определенный по данным рентгеноструктурных и электронографических измерений (~ 30 и $\sim 15 \text{ \AA}$).

Обычно считают, что «бурый гель», выпадающий в результате гидролиза, рентгеноаморфен. В некоторых последних работах [71] несовпадение структурных характеристик исходных осадков и особенно конечных продуктов старения расценивается как противоречие. Но, скорее всего, данные цитированных работ не столько противоречивы, сколько отражают разные стадии старения осадков, к тому же полученных не совсем совпадающими способами и извлеченных из маточного раствора для высушивания и исследования. Применяя различные средства исследования (электронную микроскопию, электронографию, дериватографию и рентгенографию), авторы [71] показали, что свежесаждаемая гидроокись железа (осадки из FeCl_3 , полученные воздействием 1 н. NaOH в течение 10 мин) слабокристаллизована, т. е. уже существуют структурные элементы, но решетка полностью не сформирована. По фазовому составу этот осадок состоит из $\alpha\text{-FeOOH}$ с примесью $\gamma\text{-FeOOH}$. При дальнейшем старении в маточном растворе при 20°C в течение разных промежутков времени (от 3 ч до 20 с лишним суток) все отчетливее выявляются α - и γ -модификации FeOOH , причем в кислой ($\text{pH}=4$) и почти нейтральной среде ($\text{pH}=8$) итоги старения с точки зрения конечных форм практически одинаковы, но степень кристалличности этих модификаций при одинаковом диаметре частиц ($d \approx 30 \text{ \AA}$) различна.

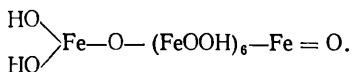
Существуют указания, что при гидролизе разбавленных растворов солей железа ($\leq 0,01 \text{ M}$) можно получить осадок $\beta\text{-FeOOH}$, который четко характеризуется кристаллографически (тетрагональная решетка, $a = 10,47 \pm 0,01$; $c = 3,02 \pm 0,004 \text{ \AA}$) [75]. Длительное выдерживание осадка (до года) не приводит к укрупнению частиц ($100\text{--}300 \text{ нм}$), но этого можно достичь при нагревании.

Факторы, влияющие на скорость старения. По данным авторов работы [71], с ростом pH и температуры (опыты проводили и при $t=80^\circ\text{C}$) старение осадков, понимаемое как кристаллизация и дегидратация свежеосажденного «бурого геля», протекает интенсивнее и завершается появлением хорошо идентифицируемых разновидностей: $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетита), $\gamma\text{-FeOOH}$ (лепидокрокита) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита), причем при $\text{pH}=12$ и $t=80^\circ\text{C}$ образуется игольчатый гетит. После нагрева до $350\text{—}400^\circ\text{C}$ осадок превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: частицы могут быть практически шаровыми ($d \approx 200 \text{ \AA}$) или игольчатыми микропористыми (поры $r=45 \pm 5 \text{ \AA}$) в зависимости от pH и температуры старения.

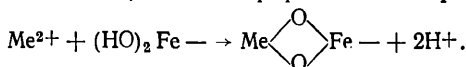
По-видимому, существует корреляция между скоростью старения гелей гидроокиси трехвалентных металлов и температурой эндотермического эффекта их дегидратации, но при всех прочих равных условиях старение «бурого геля» и других гидрогелей ускоряется с повышением температуры [76].

Решающее воздействие на изменение скорости старения оказывают примеси, присутствующие в растворе и захватываемые осадком. Роль примесей двояка: они могут либо резко затормозить старение [77], либо существенно его ускорить [78]. «Консервирующие» примеси по своей природе могут быть различными: сильные электролиты (соли многовалентных металлов) и вещества, находящиеся в практически молекулярном состоянии (кремневая кислота) [79].

Кольтгоф [77] объясняет замедление старения, исходя из представлений о существовании ортогидроокиси:



Такая цепь может расти вплоть до образования агрегатов из 40—50 атомов железа (группа $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{Fe} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$ выполняет основную роль в процессе полимеризации). Присутствие в растворе примесной соли (например, двухвалентного металла) может прервать этот процесс:



Авторы работы [77] считают, что ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Mg^{2+} в аммиачной среде блокируют гидроксиль-

ные группы и старение резко замедляется. Примесь кальция к таким последствиям не приводит. Таким образом, скорость старения осадка гидроокиси в присутствии примесей, по Кольтгофу, зависит от степени ферритообразования в этой системе: о возможности протекания этого процесса при соосаждении сообщали многие авторы [76, с. 132]. Даже если признаки новой фазы не проявляются при низкой температуре, то при дальнейшем нагревании продукт совместного осаждения ведет себя не так, как простая механическая смесь гидроокисей. В. П. Чалый считает, что образование ферритов начинается уже на стадии старения гидроокисных осадков соответствующего состава. При этом особую важность приобретает модификация реагирующих гидроокисей: в ряде случаев ферриты могут и не образовываться.

Хотя и существуют возражения против возможности ферритообразования при низкой температуре [80, 81], можно с определенностью утверждать, что оксигидрат железа, совместно осажденный с гидроокисью какого-либо другого металла, — во многих случаях не просто механическая смесь двух фаз, а результат их химического взаимодействия [76, с. 132], приводящего к образованию слоистых структур молекулярных соединений включения или различных твердых растворов [82, 83]. Есть указания, что иногда гидроокиси выпадают раздельно [84].

Указанное взаимодействие и приводит к тому, что принято считать «защитным» или стабилизирующим действием гидроокиси-примеси [85, 86], оказываемым на оксигидрат железа. В этом случае дегидратация замедляется, тормозится кристаллизация, продукт оказывается более устойчивым к нагреванию, что объясняется сохранением аморфного состояния; при этом лучше сохраняется и каталитическая активность образцов [82].

Изменение макроскопических свойств при старении. Наибольшее число исследований посвящено изменению реакционной способности (а также сорбционной и каталитической) осадка и его растворимости. Падение растворимости оксигидрата железа со временем — давно известный эмпирический факт. За последние годы появились работы, в которых сделана попытка количественно оценить падение растворимости со временем [87—89]. Кабаи [88] предлагает дупараметрическое уравнение,

описывающее растворимость феррогелей в различных кислотах:

$$C = 1 - \exp(-kt^\alpha),$$

где C — концентрация железа в растворе; α и k — параметры; t — время.

Оказывается, что параметр α зависит только от способа получения геля и его возраста, оставаясь постоянным при изменении температуры и природы растворяющей кислоты. Параметр k зависит от температуры, природы и концентрации кислоты и структуры оксигидрата. В рассматриваемом случае время как аргумент (неявно и явно) выступает на двух уровнях: время предварительной выдержки геля (время старения) и время его растворения. Подобное описание возможно только тогда, когда за время Δt растворения образца изменения, связанные с его старением, пренебрежимо малы по сравнению с эффектом предварительной выдержки. Иными словами, если и старение, и растворение подчиняются экспоненциальным зависимостям, то они должны характеризоваться некоторым «средним временем» процесса τ . В данном случае $\tau_{\text{стар}} \gg \tau_{\text{раств}}$.

В работе Фейткнехта с соавторами [89] приводятся количественные данные по растворимости гидроокиси железа вида $[\text{Fe}]_{\text{общ}} = f(h)$, где $[\text{Fe}]_{\text{общ}}$ — общая концентрация ионов железа над осадком, определяемая как $[\text{Fe}]_{\text{общ}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$; h — концентрация водородных ионов.

Достаточно воспроизводимые данные авторы [89] получали уже через 200 ч предварительного старения (25°C , 3 M NaClO_4) осадка, который представлял собой «активную» аморфную гидроокись с небольшой долей псевдокристаллического $\alpha\text{-FeOON}$. Дальнейшая потеря активности была связана с образованием конденсированной оксигидроокиси, которую авторы называли просто «неактивной» формой. Старение в концентрированном растворе NaClO_4 завершалось образованием главным образом кристаллов $\alpha\text{-FeOON}$, а при добавлении щелочи в количествах, близких к эквивалентным, также и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Растворимость этих трех разновидностей осадков в зависимости от h была задана уравнениями сходного вида, которые следуют из закона действующих масс:

$$\lg [\text{Fe}]_{\text{общ}} = a + b \lg h \text{ для } 0 < (-\lg h) < 3,5$$

и

$$\lg [\text{Fe}]_{\text{общ}} = a' - b' \lg h \text{ для } 12,5 < (-\lg h) < 14,0,$$

где a , a' , b и b' — постоянные, характеризующие растворимость гидроокиси. Параметры b и b' практически не зависят от возраста геля, его структуры и «активности»; эти обстоятельства отражают только константы a и a' :

$$(a, a')_{\text{«активная»}} > (a, a')_{\text{«неактивная»}} > (a, a')_{\alpha\text{-FeOOH}}.$$

Область $3,5 < (-\lg h) < 12,5$ относится к коллоидальной растворимости, и здесь трудно задать строгое соотношение между формами растворенного оксигидрата (ионы, молекулы, полимеры, субколлоидные частицы и коллоиды). По мнению некоторых авторов [90], вообще не существует равновесие между осадком оксигидрата железа и его коллоидным раствором: атомы железа не обмениваются даже в течение 122 дней.

Если исходить из того, что всякое растворение осадка как гетерогенный процесс включает стадию сорбции ионов растворителя [91, с. 367; 92], то становится ясной причина взаимосвязи между падением растворимости и уменьшением сорбционной (или обменной) способности при старении оксигидратов. Авторы работ [93, 94] установили, что выдержанные образцы оксигидрата железа хуже сорбируют краситель (кристаллический фиолетовый), несмотря на то, что время установления эмпирического сорбционного равновесия для «созревших» образцов заметно меньше, чем для свежесажженных. Падение сорбируемости было приписано полимеризации, агрегации и др., результатом чего было уменьшение поверхности и дегидратация. Но при старении осадков гидроокиси железа, захвативших при образовании примесные ионы, наблюдаются подчас противоположные явления: есть, например, сведения [95], что марганец, сорбированный оксигидратом, при его старении вновь переходит в раствор; с другой стороны, обнаружено [96], что осажждение лантана не изменяется во время выдержки осадка в маточном растворе.

По-видимому, невозможно только геометрически, т. е. уменьшением удельной поверхности, объяснить изменение сорбционных свойств геля при его старении, поскольку при этом изменяется не только число актив-

ных групп осадка (что пропорционально поверхности), но и сам уровень их активности.

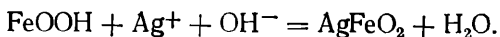
И. М. Вассерман [97] выделяет «хемостарение» в аномальный случай, понимая под этим некие вторичные реакции: взаимодействие с растворенной солью в маточном растворе, с водой маточного раствора, с растворенными газами и т. д. В отличие от «обычного старения», понимаемого структурно, «хемостарение» может привести и к увеличению удельной поверхности осадка, и даже к уменьшению коэффициента фильтрации.

2.3. Природа связанной воды в оксигидрате железа

«Бурый гель», выпадающий при гидролизе солей железа, содержит связанную воду в различном состоянии. Осадок, без сомнения, содержит концевые гидроксильные группы [98, 99] и, возможно, ол-группы. Если осадок находится в водном растворе, то существует несколько слоев молекул «неструктурной» воды, адсорбционно связанной с поверхностью осадка силами различной прочности; в этом же случае можно говорить и о так называемой структурированной воде, крайним выражением которой является координационно связанная вода. Например, П. Т. Данильченко [39] указывает, что нельзя проводить резкую границу между химически связанной водой и водой, связанной капиллярно, адсорбционно и т. п., тем не менее термическое обезвоживание таких гелей всегда ступенчато [100].

Сорбционная активность оксигидрата железа по отношению к ионам в растворе зависит от соотношения в осадке ОН-групп и иных форм связанной воды. В связи с этим предлагалось называть соединение «гидроокисью» только в том случае, если вода представлена гидроксильными группами.

Краузе [33, 36] предложил «серебряно-ферритный» метод для идентификации гидроокиси железа; он допускает существование гетита в двух рентгеноструктурно равноценных формах: $(\alpha\text{-FeOOH})_n$ и $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$, причем только с участием первой формы может протекать реакция образования феррита:



Подобный процесс может идти и с аморфной гидроокисью (ортогидроокисью).

Этот метод неоднократно критически обсуждался [44, 45], причем Фейткнехт и Глемзер считают маловероятным допущение Краузе о существовании двух разных форм гетита, имеющих одинаковую решетку. Глемзер, исходя из аналогии с изоморфным гетиту диаспором и α -GaOОН, а также опираясь на результаты рентгеновских исследований и ИК-спектроскопии [45], считает, что гетиту следует приписывать форму оксигидроокиси α -FeOОН.

Наиболее трудно воспринимается вывод Краузе о том, что только на основании химической реакции с ионом серебра он классифицировал все гидратные осадки, причем в число «негидроокисей» попали соответствующие соединения Be, Zn, Cd, Ni, Bi, Ti, Zr и Th. Труднее всего согласиться с включением в эту группу кадмия и никеля. Глемзер [45] указывает, что ИК-спектры гидратных гелей никеля и кадмия и оценка положения атомов кислорода в решетке исключают существование NiO·H₂O. Это относится также и к положению кислорода в решетке двух других изоструктурных соединений: гидроокисей бериллия и цинка.

Для наших целей несущественны детали расхождения между этими авторами, поскольку все они согласны с тем, что в свежееосажденном «буром геле» существуют обменноспособные гидроксильные группы. Более поздние исследования [101] показали, что в «состарившемся» и «отожженном» при 110°С геле можно установить три состояния связанной воды термическим, термогравиметрическим и рентгеновским методами: 1) слабо связанную воду, удаляющуюся при 110°С; 2) связанную воду, удаляющуюся при 170°С, и 3) кристаллизационную воду, удаляющуюся при 300°С. С течением времени доля воды второго типа падает, а третьего — увеличивается. Авторы [101] на основании полученных ими ИК-спектров предполагают, что вода второго типа выделяется при взаимодействии гидроксильных групп. Каталитическая активность, как показали исследования этих же авторов, прямо связана с долей воды второго типа в образцах, т. е. с числом гидроксильных групп в геле.

Подобные сведения сообщают и другие авторы [102].

2.4. Оксигидрат алюминия

Это соединение — столь же известный сорбент, как и оксигидрат железа, но повышенная пептизация в щелочной среде и даже растворение несколько ограничивают область возможного использования этого вещества.

Гидролиз солей алюминия пристально изучался и изучается в настоящее время [103—108]. Результаты этих работ не во всем согласуются, но наиболее общие представления о полимеризации в растворе и природе гидрозолей окиси алюминия (подобные рассмотренным в параграфе о железе), первоначально выдвинутые в работах Томаса с сотрудниками [108], сейчас разделяют многие исследователи [91, с. 390].

Самым простейшим процессом, повторение которого наряду с углублением гидролиза приводит в конечном итоге к образованию осадка, является димеризация. С помощью метода ЯМР получены прямые доказательства [104] существования димеров $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{Al}(\text{OH})_2]^{4+}$, которые образуются из гидролизованых ионов $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ даже в разбавленных кислых водных растворах хлоридов и нитратов алюминия. Согласно работе [106], константа первой ступени протолиза иона $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ равна $K^0 = 2,44 \cdot 10^{-5}$, а константа димеризации



равна $K_d^0 = 60$ и $\Delta H^0 = -11,0$ ккал/моль.

Другие исследователи [109] приводят согласующееся значение показателя первой константы протолиза ($pK = 5,02$), но приходят к выводу, что в интервале концентрации солей 10^{-2} — 10^{-5} М полимеризации еще нет.

В работе [107] сообщается, что осадок оксигидрата алюминия начинает выпадать из хлоридных и сульфатных растворов под действием NaOH после того, как отношение заряда полимера к числу атомов алюминия в нем приблизится к 0,33. Авторы считают, что гидролиз идет через промежуточные формы $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, а в области $4 < \text{pH} < 7$ образуются крупные полимеры $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$, $\text{Al}_{24}(\text{OH})_{60}^{12+}$ и $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}$.

Выпавший в этом интервале осадок рентгеноаморфен, а в области $8 < \text{pH} < 11$ образуются устойчивые кристаллические формы. Осаждение 1 н. раствором аммиака [110] при $8 < \text{pH} < 11$ из раствора хлорида или сульфата алюминия также приводит к образованию смеси аморфной и кристаллической форм, что было показано методами рентгенофазового анализа и ИКС.

Потенциометрические исследования и метод ИК-спектрофотометрии [105] показали, что в 2M растворе $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$ соли алюминия (бромид, хлорид и нитрат $1,25 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) гидролизуются и данные титрования хорошо согласуются с предположением о возникновении полядерных катионов состава $\text{Al}_4(\text{OH})_8^{4+}$ и $\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5+}$

Согласно Ю. М. Кандыкину [111], изучавшему оксигидрат алюминия электронномикроскопическими методами, образование каждой частицы происходит при соединении молекул непосредственно из пересыщенного гомогенного раствора.

Электроннографические исследования гелей гидроокиси алюминия [112] показали, что в первой координационной сфере вокруг иона металла располагаются молекулы воды в октаэдрической упаковке, подобно координации в растворе.

Алюминий — амфотерный элемент, поэтому по отношению к щелочным растворам можно говорить об алюминатных ионах, которые также могут быть достаточно сложными.

Если исходить из аналогии с оксигидратом железа, то можно установить параллелизм (изоструктурность) соответствующих соединений, по крайней мере для их α - и γ -рядов (табл. 2.1).

Однако нет прямой аналогии между составом аморфных гелей оксигидратов алюминия и железа, осажденных щелочами из их солей. Старение алюмогелей — процесс также во многом своеобразный. Существуют два различных метода получения оксигидрата алюминия: осаждение щелочами из растворов солей Al^{3+} и кислотами из растворов алюминатов. Фазовый состав осадков (особенно в первое время после образования) в значительной степени неопределен и в широком интервале температуры может быть представлен смесью бемита, байерита, гиббсита и аморфной фазы [113].

На холоду, особенно в присутствии небольшого избытка аммиака, выпадает аморфная α -Al(OH)₃, обладающая высокой химической и сорбционной активностью. В кислой области $5,0 < \text{pH} < 5,5$ возможно выпадение основных солей.

«Маршрут старения» алюмогелей сильно зависит от температуры раствора, pH среды и присутствующих

Таблица 2.1

Аналогия между окислами и гидроокисями железа и алюминия

Железо			Алюминий		
α -Fe(OH) ₃	α -FeOOH (гетит)	α -Fe ₂ O ₃ (гематит)	α -Al(OH) ₃	α -AlOOH (диаспор)	α -Al ₂ O ₃ (корунд)
γ -Fe(OH) ₃	γ -FeOOH (лепидокрокит)	γ -Fe ₂ O ₃ (маггнетит)	γ -Al(OH) ₃ (гидраргиллит, гиббсит)	γ -AlOOH (бемит)	γ -Al ₂ O ₃

примесей. Например, осадок, образованный при pH=10 и выдержанный в аммиачной среде в течение 30 суток, с ростом концентрации NH₄OH переходит в гидраргиллит (гиббсит), байерит, нордстрандит и смесь байерита с нордстрандитом. Конечными продуктами самопроизвольного старения являются такие соединения, как кристаллические моногидрат (бемит) и тригидраты (байерит, гидраргиллит).

Тригидраты по стабильности (на основании измерений давления пара) можно представить рядом: гидраргиллит > байерит > нордстрандит [114], однако форма, образовавшаяся в определенных условиях осаждения, может оставаться без изменений на протяжении весьма большого отрезка времени (до года).

Детали старения алюмогелей, по мнению ученых различных школ, пока еще не во всем сопоставимы, но из всех опубликованных сведений можно сделать следующий вывод: старение аморфного алюмогеля не сводится к простой агрегации первичных частиц, сопровождаемой потерей связанной воды и уменьшением поверхности, а связано также с изменением химической (в частности, сорбционной) активности «концевых» гидроксильных и

аквогрупп осадка, существование которых подтверждено различными, в том числе и прямыми физическими, методами исследования [43]. Но, вероятно, и в алюмогелях, различая так называемую свободную и адсорбированную (хемосорбированную) воду, с одной стороны*, и сорбированную воду и собственно гидроксильные группы — с другой, не следует проводить резкую границу между этими типами связанной воды. Например, есть мнение [116], что природа связей молекул H_2O с окислом алюминия является химической даже в случае обратимой адсорбции паров воды.

2.5. Гидратированная двуокись марганца

Это соединение принято считать сорбентом более широкого действия [117], чем оксигидрат железа (в частности, потому, что двуокись хорошо сорбирует ионы щелочных элементов [118]). Относительная устойчивость в сильнощелочных средах, доступность и простота получения — неотъемлемые преимущества этого коллектора.

В отличие от таких коллекторов, как оксигидраты железа, алюминия и других многовалентных металлов, гидратированную двуокись марганца обычно получают с помощью окислительно-восстановительных реакций. Здесь возможны два пути: либо восстановление соединений семи- или шестивалентного марганца в растворе до двуокиси, либо окисление также до двуокиси соединений двух- или трехвалентного марганца. Продукты, полученные таким образом и называемые обычно «двуокисью марганца» или нередко «гидратированной двуокисью марганца», «активной двуокисью марганца» [119], на самом деле не отвечают простейшей формуле MnO_2 [120—124].

Высказывалось обоснованное мнение [125], что только тем оксидам можно приписывать формулу $MnO_{2,0}$, которые получены сухим путем вне гидратации и возможности фиксации групп OH . Гидратированные «двуокиси», особенно получаемые из растворов, содержат марганец не только в степени окисления IV, но и

* В промежуточных оксидах алюминия (γ -, δ -, η -, θ -, χ - и κ -фазы) предлагается различать «внерешеточную» и «решеточную» воду [115].

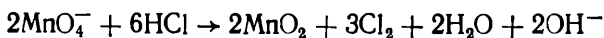
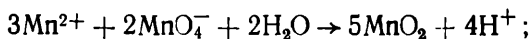
в меньших степенях окисления. Этот вывод подтверждается магнетохимическими исследованиями, а также тем фактом, что рентгенограммы этих образцов и препарата двуокиси, полученной сухим путем, не совсем сравнимы.

В зависимости от способа синтеза гидратированной двуокиси марганца (искусственной или природной), даже если ограничиться только реакциями в растворе, можно получить осадки с разной степенью отклонения от $MnO_{2,0}$; это могут быть также осадки двуокиси с различной гидратацией или окислы различного фазового состава.

Наконец, практически невозможно получить чистый осадок двуокиси марганца, если синтезировать его в растворе, содержащем фоновый электролит и примеси.

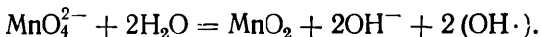
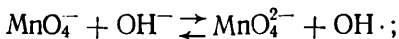
В общем виде этот коллектор можно представить формулой [126]: $MnO_{n-z}(OH)_{2z} \cdot mH_2O (z \leq n)$. В этом случае в координатах n и z графически можно представить любой продукт с переменной степенью гидратации и гидроксирования. Но подобный формализм, затрагивающий только стехиометрию вещества, еще недостаточен для предсказания его сорбционных, каталитических, электрохимических и других физико-химических свойств. Эта же группа авторов [127] показала, что свойства двуокиси марганца определяются не их общей химической формулой, а микроструктурой.

Чаще всего искусственно полученные двуокиси, используемые как сорбенты, относятся к группе α - MnO_2 , в которой атомарное отношение $O : Mn < 2$ и присутствие в структуре посторонних ионов — необходимое условие для существования этого типа решетки. Например, есть сообщения о синтезе целого ряда образцов брутто-состава от $MnO_{1,82}$ до $MnO_{1,95}$ [128, 129], а также от $MnO_{1,706}$ до $Mn_{1,945}$ [130] различными методами, в частности:



Образующийся осадок двуокиси сорбирует присутствующие в растворе ионы марганца (II) или его гидроокись [131]. При этом марганец (II) частично может окислиться до четырехвалентного и в твердой фазе (кислородом при $pH > 9$ и хлором при $pH \geq 6$).

В определенных условиях даже сама вода выполняет роль восстановителя марганца (VII) (наилучшим образом реакция протекает в щелочной среде):



Образующиеся радикалы $\text{OH}\cdot$ могут либо окислять присутствующие в системе восстановители, либо взаимодействовать друг с другом, образуя кислород и воду [132].

Сложные окислы марганца, в частности $\alpha\text{-MnO}_2$, часто отождествляют с криптомеланом [123, 128, 133—136]. Иногда эта модификация соответствует минералам коронадиту и голландиту [133, 134, 137]. По мнению Е. Я. Роде, $\alpha\text{-MnO}_2$ нельзя считать модификацией двуокиси, поскольку она обязательно содержит посторонние ионы; ее не следует относить к полиморфным модификациям, а нужно считать солеобразным соединением, в котором MnO_2 выполняет роль кислотного ангидрида [138, с. 201]. Этот взгляд ставится под сомнение Ю. Д. Кондрашовым [133, 134], так как препараты, обладающие структурой $\alpha\text{-MnO}_2$, нередко включают меньшее количество гетероионов, чем требуется по формуле полиперманганита $\text{Me}_2^I \text{Mn}_8\text{O}_{16}$. Е. Я. Роде подобные факты объясняет образованием смесей полиперманганитов с аморфной двуокисью, переходящей при нагревании в $\gamma\text{-MnO}_2$ и затем в $\beta\text{-MnO}_2$. $\alpha\text{-MnO}_2$ включена и в более поздние классификации [124], где под ней понимают две модификации окислов, не имеющих точного стехиометрического состава.

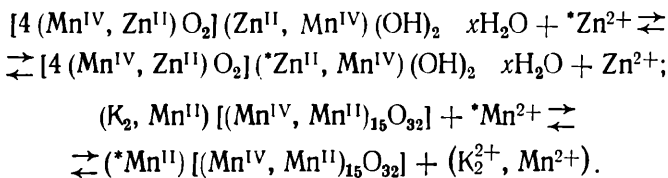
Иногда осадкам «двуокиси» приписывают частную или общую формулу: $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (структура халькофанита), $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (структура литнофорита) [139], $6,16\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot 43,15\text{H}_2\text{O}$ [140]. Е. Я. Роде называл ряды таких соединений полиперманганитами [138], приписывая им общую формулу $n\text{MnO}_2 \times \times (\text{R}, \text{Mn}^{II})\text{O}$, где $\text{R} = \text{K}_2, \text{Ba}$ и другие металлы.

Фейткнехт и Марти [141] получали препараты с переменным отношением $\text{Mn}^{IV} : \text{Mn}^{II}$ при взаимодействии KMnO_4 с солями марганца (II) в уксуснокислом растворе и с перекисью водорода. Они считают эти соединения манганитами марганца (II). Несколько позднее аналогичные соединения были синтезированы окислением гидроокиси марганца (II) [130].

Сорбционные (в частности, ионообменные) свойства соединений подобного типа известны давно* Будучи типичным оксигидратом, «гидратированная двуокись марганца» обладает концевыми ОН-группами [118, 142], которые могут функционировать как ионообменные центры, поэтому содержание химически связанной воды в этих препаратах определяет сорбционные (в широком диапазоне систем) [143] и ионообменные свойства образцов [144].

О содержании воды в различных препаратах двуокиси марганца в литературе имеются весьма противоречивые данные. По-видимому, эти разногласия связаны с тем, что условия синтеза в значительной мере изменяют состав препаратов. Некоторые авторы [138] считают, что вода двуокиси марганца — только цеолитного типа и ее удаление при нагревании образцов происходит непрерывно. Есть также мнение, что наряду с цеолитной водой обязательно содержится и химически связанная вода [142], в частности в виде определяемых физическими методами ОН-групп.

Неоднократно отмечалось, что ионообменная функция «двуокиси» обязана своим проявлением не только ОН-группам твердой фазы, но и гетероионам, внедрившимся при синтезе в структуру, а также адсорбированным ионам, которые сохраняют способность в последующем обмениваться на ионы, находящиеся в растворе [130, 139, 144]; это было показано с помощью изотопного обмена, например:



* Хорошая сводка фактов и теорий, относящихся к этой области, примерно до середины 30-х годов дана в монографии Е. В. Алексеевского с соавторами [119].

Количественное описание сорбционных оксигидратных систем обычно связывают с общепризнанными эмпирическими сорбционными теориями. Чаще всего в литературе обсуждают: тип изотермы сорбции, конкурентное взаимодействие, природу сорбционных центров и «сорбционного комплекса».

Ниже предлагается краткий очерк, вводящий в современное состояние этой проблемы, без упоминания работ автора данной книги: им отведены последующие главы. Обзор построен по принципу не исторической, а скорее логической последовательности, безотносительно к дате появления той или иной публикации. Круг цитированных работ ограничен: это статьи и монографии авторов, исследовавших сорбционные свойства чистых (не многокомпонентных) аморфных оксигидратов (свежеосажденных и в некоторых случаях препарированных) в основном по отношению к катионам электролитов.

В дальнейшем при обсуждении частных вопросов статистики сорбционных систем неоднократно привлекаются упомянутые здесь факты.

3.1. Изотерма сорбции и ее толкование

Анализ равновесия в сорбционных системах с участием оксигидратов формально подтвердил выполнение изотерм Генри [145, 146], Фрейндлиха [147—153] и Ленгмюра [154—158]. Только в некоторых работах отмечено «стыкование» областей выполнимости разных изотерм. Например, Курбатов обнаружил область отклонения от изотермы Генри при изучении сорбции двух-

зарядных ионов оксигидратом железа [146], хотя никакого специального исследования для установления совместимости этого отклонения с какой-либо классической изотермой он не приводит. В работах Курбатовых нет ни обоснования того факта, что выполняется изотерма Генри, ни анализа отклонений от нее.

И. В. Тананаев и М. Я. Шпирт [159], изучая соосаждение германия с оксигидратами трехвалентных металлов и устанавливая выполнение изотермы Фрейндлиха, при более значительных концентрациях сорбата наблюдают «область насыщения». Подобного же рода явление отмечено в работах [160, 161] по исследованию сорбционных свойств гидратированной двуокиси марганца.

Далеко не всегда можно найти определенное указание о постоянстве pH раствора в опытах или хотя бы о контроле за его изменением, что очень важно для установления вида изотермы. Вероятно, поэтому часто остается неясной причина выполнения параболической изотермы в оксигидратных системах: иногда неучитываемое монотонное воздействие изменяющегося pH раствора формально может приводить к «фрейндлиховской» неоднородности сорбента. Вряд ли изотерма Фрейндлиха в этом случае выполняется в собственном смысле; такой результат следует воспринимать не более как эмпирическое «сглаживание», которого почти всегда удается достичь, используя параболы. Впрочем, бывают случаи, когда выполнение той или иной изотермы удостоверяется для столь незначительного интервала изменения концентрации сорбата [162], что вопрос о действительном законе поглощения, строго говоря, следует оставить открытым.

По-видимому, нет опытных данных по соосаждению с оксигидратами, отвечающих логарифмической изотерме, хотя она обладает и не худшими интерполяционными возможностями, чем параболическая (Фрейндлиха); довольно редко авторы обращаются и к многопараметрическим изотермам.

3.2. Зависимость степени сорбции примеси от массы коллектора

Закономерности подобного типа упоминаются очень редко [153, 160, 163, 164], и иногда невозможно установить, связывали сами исследователи полученные ими закономерности с какими-либо уже известными изотер-

мами или нет. Например, в работе [163] авторы исходят из дифференциальной зависимости, связывающей степень сорбции с содержанием массы сорбента, и рассматривают данную связь изолированно от других закономерностей распределения. В цитированных выше работах чуть ли не впервые было экспериментально показано, что при сорбции микроколичеств электролитов оксигидратными осадками наблюдается значительная и устойчивая область выполнения линейной изотермы, простым преобразованием которой легко получить зависимость коэффициента сорбции от массы сорбента.

Джеревини и Сомиглиана [160] допускают, что с увеличением массы сорбента (гидратированная двуокись марганца) падает его удельная поверхность, в то время как Козава [161] установил пропорциональность между поверхностью и емкостью. Подобные результаты содержатся в работе [165], авторы которой установили, что максимальная сорбционная емкость по ионам цинка при $pH=7$ (Γ_{∞} , g -ион Zn^{2+}/g MnO_2) и удельная поверхность образцов двуокиси марганца (S , m^2/g), определенная методом БЭТ, находятся в зависимости $\Gamma_{\infty}=6,5 \cdot 10^{-6} S$, а в статье [166] для поликремневой кислоты предлагается следующая связь: $n_s S = 2760 \pm 110 m^2/g$, где $n_s = SiO_2 \cdot H_2O$ (мольное отношение). Если принять, что на один атом кремния приходится по крайней мере один сорбционный обменный центр (первая ступень диссоциации кремнекислотной функциональной группы), то преобразование этой формулы по аналогии с соотношением Габано (и в обозначениях той же размерности) приводит к поразительному совпадению: $\Gamma_{\infty} = (6,0 \pm 0,2) \times 10^{-6} S$.

В некоторых других статьях отмечены только частные виды спрямлений, например в работе [167] дается линейный график зависимости доли соосажденного кадмия от массы оксигидрата железа на ограниченном участке оси процентов; такого же вида связь обнаружили В. И. Гребенщикова и А. Ф. Прокудина [168]. В некоторых статьях установлена качественная симбатность связи содержания массы сорбента с той или иной сорбционной функцией [162, 169]. Практически нет работ, в которых системы с переменной массой сорбента использовали бы для анализа неоднородности сорбата (исключение составляют статьи [168, 170]), хотя этот прием содержится в рекомендациях Шуберта [171].

Способ частичного осаждения оксигидратного коллектора, встречающийся в работах А. К. Лаврухиной [172] и В. Т. Чуйко [173], строго говоря, нельзя рассматривать наравне с процессами, которые наблюдаются в системах после полного выделения коллектора: кроме повышенной возможности образования при этом основных солей система теряет одну степень свободы, так как рН, при котором возникает осадок-сорбент, предопределен природой коллектора и не может быть произвольно изменен в большую сторону без того, чтобы условия частичного осаждения нарушились. Такого рода системы в книге рассматривать не будем, а остановимся на системах, имеющих только нижнюю границу рН, т. е. рН осаждения оксигидратного коллектора.

3.3. Влияние рН на распределение ионов сорбата

Большинство авторов, исследовавших сорбционные свойства оксигидратных коллекторов, если специально и не изучали роли рН раствора, то всегда отмечали его существенное влияние на сорбцию электролитов.

Вероятно, впервые в работе [174] было предложено рассматривать поглощение катионов оксигидратом железа как ионообменный процесс. Несмотря на то, что амфолитные свойства оксигидратов обсуждались и раньше, ионообменный механизм признан далеко не всеми авторами, и во всяком случае его и сейчас не следует считать очевидным [175]: например, в работах [176, 177] влияние рН обсуждается на основе взглядов Фервея, Кольтгофа и Ратнера. С другой стороны, сам подход авторов работы [174] к объяснению роли рН нестрог, поскольку не основывается на общепринятых закономерностях гетерогенных процессов.

В работе [178] роль рН также объясняется в терминах ионного обмена, но в основе модели гетерогенного взаимодействия лежат представления о твердофазном комплексообразовании; к ней примыкают работы [179, 180]. Мысль о комплексообразовании при адсорбции, вообще говоря, не нова и была высказана еще в монографии А. Н. Фрумкина с соавторами, когда они указывали на аналогию между специфической адсорбцией анионов на границе металл — раствор и образованием комплексов типа HgI_4^{2-} или $PtCl_6^{2-}$ [181, с. 36].

А. В. Киселев и В. И. Лыгин [182] вообще отождествляют специфическую молекулярную адсорбцию с поверхностным комплексобразованием; существуют и более поздние работы, в которых также упоминается возможность образования комплексных соединений на поверхности сорбента [183, 184].

Характер влияния рН на сорбцию электролитов заранее приготовленными оксигидратными осадками, как правило, предварительно высушенными, всегда связывали с ионитной природой этих коллекторов, но не исключена возможность, что такая устойчивая точка зрения возникла скорее под влиянием аналогии со стандартными органическими ионообменниками, нежели явилась итогом целенаправленного изучения.

Особого внимания заслуживают обнаруженные на опыте отклонения от простой ионообменной модели или несоответствие некоторым априорным величинам, например заряду иона. Несмотря на то, что иногда приводят результаты, свидетельствующие об идеальном обмене [185, 186], некоторые опытные данные противоречат предположению об обязательном эквивалентном вытеснении ионов водорода катионами сорбата. В связи с этим предпринимались разные шаги: от поисков физически правдоподобного объяснения обнаруженных отклонений [118, 161, 165, 187—189] до выражения сомнений в правомочности закона действующих масс в данном случае [190].

Особую группу составляют так называемые «куполообразные» кривые с максимумом, отображающие зависимость какой-либо сорбционной функции (степени сорбции, коэффициента сорбции) от рН раствора. Зависимости такого вида присущи самым разнообразным системам: в качестве сорбента в них может выступать не только оксигидрат [191—193, с. 146], но и органическая смола — ионит [194, 195], а также другие (в том числе и неионогенные) материалы [196—198]. О причинах возникновения таких изотерм существуют разные мнения: возрастание левой ветви связывают с ослаблением конкурирующей способности водородных ионов, а правую падающую ветвь считают свидетельством гидролиза или перезарядки сорбата [193, с. 44]. Высказывалось мнение, что причина образования куполообразных изотерм кроется в необратимой сорбции псевдоколлоидов [199]. В некоторых случаях подобные зависимости

наблюдаются и в системах с бесспорно однородным (негидролизующимся) сорбатом [160], где спад сорбции, соответствующий правой ветви изотермы, можно связать с конкурирующим действием катионов щелочи, с помощью которой устанавливают рН.

3.4. Системы с конкуренцией

Если в сорбционную систему введен посторонний электролит, то его ионы непременно конкурируют с ионами сорбата, вследствие чего происходит, по крайней мере частичная, десорбция. «Конкурентную способность» ионов электролита всегда можно связать с какой-либо количественной характеристикой, например ионным потенциалом [192, 200—202]. При этом обычная изотерма соосаждения или сорбции, полученная методом меченых атомов, предстает в виде частного случая системы с конкуренцией (тот случай, когда микрокомпонент и макрокомпонент максимально похожи и их ионные потенциалы равны).

Поскольку при введении в раствор комплексообразующих веществ самого различного происхождения, как правило, также наблюдаются сдвиг равновесия и десорбция, то и это явление следует рассматривать как разновидность конкуренции.

В работе [150] сообщается, что при взаимодействии ионов серебра с оксигидратом железа нитрат натрия в концентрации, меньшей 10 г/л, и хлорид натрия ($1,5 \times 10^{-3}$ г/л) практически не влияют на сорбцию, т. е. у конкурентного взаимодействия есть практически устанавливаемая нижняя граница (кроме очевидной нулевой). Концентрационный порог конкуренции обнаружили и Курбатовы [203]. Некоторые авторы устанавливают различие в конкуренции под действием разных электролитов. Например, в работе [151] обнаружили, что ионы аммония конкурируют лучше, чем ионы натрия (оксигидрат железа и двухзарядные ионы), а Козава [161] нашел, что ионы аммония слабо вытесняют ионы цинка при адсорбции на гидратированной двуокиси марганца. Отмечаются также особенности анионной конкуренции: например, в системе с оксигидратом железа добавление нитратов уменьшает сорбцию сульфат-ионов и практически не влияет на сорбцию фосфат-ионов [204].

Большинство авторов согласны с тем, что в основе десорбции лежит закон действующих масс и обменное вытеснение или комплексообразование. В некоторых случаях значительное изменение ионной силы раствора может приводить к снижению сорбции только вследствие уменьшения коэффициента термодинамической активности [205].

3.5. Сорбционные центры оксигидратов и сорбционный комплекс

Понятия сорбционного центра и сорбционной неоднородности принято связывать с природой не только сорбента, но и сорбата [206].

Есть много объяснений механизма * и природы сорбции электролитов оксигидратами. Но если учесть все известные мнения, то оказывается, что, несмотря на неоднократные обобщения [208—212], до сих пор многие терминологические и классификационные вопросы не выяснены.

Обсуждать и объяснять можно различные стороны сорбционного акта:

а) природу сил, удерживающих ионы сорбата в твердой фазе (альтернатива «физисорбция — хемосорбция»);

б) топографию сорбционных центров коллектора — поверхностное или объемное их расположение (альтернатива, «адсорбция — абсорбция»);

в) химическую природу сорбционных центров оксигидратного коллектора, взаимодействующего с раствором электролита произвольной концентрации (функциональные обменные группы, локальные заряды поверхности различного происхождения, координационно ненасыщенные поверхностные атомы, дефекты решетки, примеси и т. д.);

г) способ компенсации заряда иона при сорбции; поскольку сорбция электролита связана с убылью в растворе заряженных частиц, то важно знать, что компенсирует этот акт: выход в раствор из осадка эквивалентного количества каких-то других ионов того же знака или одновременный переход в осадок частиц раствора,

* Термин «механизм» часто используют некорректно, вне исследований по кинетике и стадийности сорбционного акта. Строгое обсуждение объема этого термина см., например, в работе [207].

заряженных противоположно. Второй вариант можно представить двояко: сорбция ионов противоположного знака как независимый акт и сорбция ассоциатов, предварительно образовавшихся в растворе;

д) природу фазы, получающейся в результате сорбции (так называемый сорбционный комплекс).

Все эти вопросы так или иначе обсуждены в литературе, но при сопоставлении высказанных мнений нередко создается впечатление об их несовместимости. Иногда используют термины неопределенного содержания: «соосаждение, имеющее адсорбционный характер» [147, 213], или «адсорбция имеет химический характер» [214]. Довольно часто адсорбцию противопоставляют образованию химического соединения [162], но другие авторы считают эти понятия совместимыми, так как они построены на различных основаниях и принадлежат к разным рубрикам классификации [148, 161].

Когда обсуждается какая-либо одна сторона сорбционного процесса, бывает невозможно вынести определенное суждение о всех этапах и особенностях перехода электролита в сорбент, признаваемых каждым автором: очень многое остается просто невысказанным. Например, в работах Курбатовых [163, 174, 188] оксигидрат железа трактуется только как ионообменник, т. е. комментируется в сущности пункт «г», а все остальные вопросы авторы не рассматривают. С другой стороны, Коларжик [178] также исходит из ионообменной природы поглощения, но, рассматривая результат сорбции ионов электролитов оксигидратами, истолковывает его как особый случай комплексообразования. Таким образом объясняется не только способ вхождения иона в коллектор (ионный обмен), но и природа фазы, возникающей в результате сорбции («сорбционный комплекс» в широком смысле слова).

В большинстве прикладных задач удаление сорбата из раствора является самоцелью; именно это «исчезновение» примеси часто и считают ее сорбцией, особенно если сорбцию оценивают «по разности» начальной и конечной концентраций извлекаемого иона (что совершенно естественно, например, для целей дезактивации). Природа сорбционного комплекса в этом случае остается невыясненной; вероятнее всего, он не представляет собой нечто единое, установившееся и неизменное даже в условиях эмпирического равновесия, которое удостоверяют

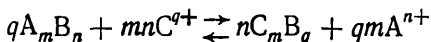
только по прекращению концентрационных изменений в растворе. Если и существует конечное термодинамически равновесное состояние сорбционного комплекса (после прекращения старения и диффузионных процессов в твердой фазе), то в реальных технологических системах через несколько часов оно еще не достигается, и сорбционный комплекс представляют все возможные промежуточные формы, через которые он проходит на пути к истинному равновесию. Эта эволюция сорбционного комплекса удостоверена и в простых системах [215, с. 332], когда адсорбция завершается хемосорбцией, и в системах с оксигидратами [216]. Иногда указывают на образование поверхностных соединений после адсорбции, протекающее наряду с ионным обменом [217], а иногда ионный обмен считают сопровождающимся адсорбцией [155], солевой окклюзией [218] и др.

В работах школы В. Б. Алесковского [148, 187, 219] по сорбционным свойствам силикагелей показано, что наряду с ионным обменом, который может протекать и необратимо, наблюдается медленная стадия взаимодействия: растворенный кремнезем реагирует с ионами раствора (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и др.) и образующиеся труднорастворимые силикаты в последующем «наслаиваются» на сорбент; подобным образом ведет себя и окись алюминия. Итак, существуют различные способы переноса сорбата в сорбент, которые можно рассматривать не только как последовательно связанные, но и как независимые параллельные процессы. Авторы этих работ считают, что подобное «наслаивание» на поверхность высокомолекулярной соли, образовавшейся путем ионного обмена, приводит к сверхэквивалентному поглощению, а в целом этот процесс равноценен молекулярной сорбции [220, 221]. Подобное же вычленение двух процессов: быстрое обменное поглощение ионов кальция силикагелем и медленное, связанное с образованием нерастворимого силиката, — упоминается в работе [222].

А. И. Новиков в последних работах [223], по-видимому, исключает ионный обмен как способ перехода ионов электролита в оксигидрат, сводя все возможные разновидности взаимодействий к «координационному осаждению». Н. А. Руднев с соавторами [211, 224, 225] подчеркивает важность химизма сорбционного процесса в системах с оксигидратами, считая, что основная причина сорбции заключена в проявлении химических сил

взаимодействия во всем интервале изменения концентрации сорбата.

В. В. Вольхин с соавторами, считая, что оксигидратные коллекторы способны к ионному обмену вследствие функционирования ОН-групп [118, 226], рассматривают наряду с ним так называемые гетерогенные ионообменные реакции (ГИОР) [227]:



где m, n, q — целочисленные коэффициенты.

Формально реакции этого вида представляют собой обмен катионов металла, образовавшего осадок (в интересующем нас случае оксигидратный), на катионы, находящиеся в растворе. Обычно считают, что эти реакции, подобно только что рассмотренным процессам сверхэквивалентного поглощения, протекают с неизменным участием фазы раствора: ионы осадка в пределах ПР переходят в раствор и затем выпадает оксигидрат C_mB_q . Однако, как показали детальные кинетические исследования, ГИОР и с участием сульфидов [227, 228] и оксигидратов [227] следует относить к топохимическим процессам.

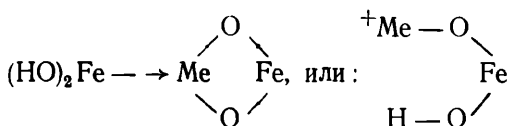
В некоторых случаях природу сорбционного комплекса сводят к образованию твердых растворов (в том числе и двумерных) [76, 229—233], гидроксосоединений [234, 235], солеподобных соединений [236] или смешанных систем и гомогенных фаз без подробных указаний на характер взаимодействия компонентов (тесный контакт между взятыми компонентами, явление «взаимной защиты» от кристаллизации и др.) [237, 238]. Опыты, приводящие к этим выводам, обычно проводят с такой концентрацией сорбата, когда он и без участия коллектора в состоянии образовать собственную твердую фазу; это явление иногда называют совместным осаждением, хотя и сам термин «соосаждение» ничего другого как-будто не означает.

Несколько работ посвящено изоморфному соосаждению с оксигидратными коллекторами [96, 239], но число таких систем ограничено жесткими кристаллохимическими требованиями изоморфных замещений.

Среди статей, специально посвященных выяснению природы сорбции в системах с оксигидратами, можно выделить работы, в которых эти осадки трактуются как разновидность гетерополярных коллекторов [151, 176].

Подобный взгляд на оксигидраты можно встретить и в учебниках [240, с. 124]. При этом препарированные сорбенты, по-видимому, никто (по крайней мере в радиохимии) не рассматривал таким образом, обычно их считают типичными ионитами. В то же время всякое резкое разграничение сорбентов по признаку их «препарированности», т. е. обязательное отражение в природе и механизме сорбционного акта того обстоятельства, что осадок извлечен из раствора, высушен, измельчен и снова помещен в раствор, по меньшей мере было бы удивительным и потребовало бы особого разъяснения.

Вероятно, только в работах Кольтгофа можно встретить одновременное упоминание о замещении водородных ионов у концевых гидроксиллов по схеме [77]



и обсуждение электрохимической «первично-вторичной» модели, а последовательное распространение теории Фервея — Кольтгофа — Ратнера на системы с оксигидратами встречается только в работе [176].

Если еще сравнительно недавно в литературе можно было встретить в основном два варианта сорбционного взаимодействия ионов с оксигидратами: оксикислотный (здесь предвосхищается термин, который будет обсуждаться позже) и ратнеровский, то сейчас наряду с «координационным соосаждением» А. И. Новикова появилось предложение В. И. Плотникова [192] основываться при объяснении сорбции в этих системах на апротонной теории кислот и оснований М. И. Усановича [241]. Сходные в общем идеи можно встретить в работах, в которых сопоставляется учение о кислотно-основном взаимодействии и химической связи [242—244]. В. И. Плотников выдвигает несколько новых положений в этой проблеме. В частности, он предлагает расширить понятие соосаждения, включив в него те случаи, когда концентрация одного из компонентов, будучи достаточной для образования собственной твердой фазы, еще недостаточна для их макроскопического разделения. Вместо термина «средство», который используют в литературе как меру специфичности сорбции, он рекомендует пользоваться словарем апротонной теории, например:

«...катион макрокомпонента со слабовыраженной щелочностью обменивается на более щелочной. Если катион твердой фазы — менее сильная кислота по сравнению с катионом микрокомпонента, то захват последнего будет уменьшаться или вообще не иметь места» [190].

Действительно, трудно говорить о сродстве взаимодействия, не обсуждая механизма и модели процесса, но во многих случаях это сродство либо совершенно ясно сводилось к величине обменной константы и, следовательно, было термодинамически определенным [178], либо было отражено в общеизвестном параметре сорбционных систем — тепловом эффекте [165].

Для предсказания относительной успешности сорбции В. И. Плотников предлагает пользоваться ионным потенциалом Картледжа [200], или его модификацией [245]. Этот подход также имеет аналогии; например, при сопоставлении растворимости гидроокисей [202] выяснилось, что выполняется эмпирическое уравнение $rK_m = a + z^2/r$, где параметр a зависит от типа электронной оболочки катиона: $a = -2,3$ для катионов с восьмиэлектронной внешней оболочкой и $a = 3 - z$ для катионов с 18-электронной оболочкой; здесь K_m — растворимость гидроокиси (моляльность); z — заряд катиона, r — его радиус. Подобное уравнение: $-\lg \text{ПР} = A + z^2/R_0$ (где R_0 — расстояние между ионами противоположного знака в решетке, $A = \text{const}$) было получено и теоретически. Анализ «ионной характеристики» и применению ее для классификации неорганических ионов по их аналитическим свойствам и геохимическому поведению посвящена работа [201]. Возможности других корреляций с ионным потенциалом и со свойствами, характеризующими химическую связь (электроотрицательность металла, близость электрических полей катионов), обсуждены в работах [246—248].

Обширный экспериментальный материал, полученный и проанализированный В. И. Плотниковым, находится в хорошем качественном согласии с концепцией кислотно-основного взаимодействия. Но если аргумент этой корреляции (ионный потенциал, рассчитанный на основе значений орбитальных ионных радиусов) не зависит от условий проведения опыта, то поглощенная доля в роли количественной меры соосаждения не всегда определена, поскольку она сложным образом зависит от всех параметров системы и не существует общепри-

нятых условий их фиксирования; впрочем, эту меру до сих пор успешно применяют для построения так называемых рядов адсорбционной способности, специфичности или сродства.

Несмотря на разнообразие подходов к объяснению сорбции в оксигидратных системах, в решении этой проблемы можно выделить несколько главных тенденций:

1) сближение оксигидратных коллекторов с солеобразными гетерополярными кристаллами и перенесение на оксигидратные системы соответствующих закономерностей и принципов распределения: законов Хлопина, формулы Ратнера, принципа Панета — Фаянса — Хана;

2) отождествление оксигидратных коллекторов в общем случае с амфолитами и распространение на оксигидратные системы ионообменной изотермы (гетерогенный вариант закона действующих масс, формула Никольского [249]);

3) выделение оксигидратов в особый класс сорбентов (вплоть до отрицания у них ионообменных свойств или признаков гетерополярных коллекторов) и объяснение их сорбционной способности на языке химии координационных соединений («координационное соосаждение» А. И. Новикова, некоторые хемосорбционные теории);

4) поиски новых, наиболее общих принципов, объясняющих различное сорбционное сродство в оксигидратных системах (представление сорбции в качестве частного случая кислотно-основного взаимодействия [192]).

Эти направления нельзя назвать несовместимыми, поскольку они по-разному ведут к тому, что принято понимать под объяснением; как известно [250], в зависимости от условий в качестве объяснения могут выступать сравнение, описание, аналогия, различие, указание на причины, составление модели и т. д. Если теории, соответствующие пунктам 1 и 2, обычно сводятся к определенным количественным закономерностям, то для остальных тенденций формализм пока не найден; кроме того, и координационное соосаждение, и кислотно-основное взаимодействие объясняют скорее причину сорбционного акта, нежели количественную связь параметров, определяющих сорбцию. Таким образом, непротиворечивость этих тенденций заключается в том, что

различные варианты объяснения сорбции в оксигидратных системах не обязательно сведутся к различным количественным закономерностям.

Неоспоримо одно: оксигидратные сорбенты, являясь несомненными ионитами, обладают многими признаками гетерополярных коллекторов, не принадлежа всецело к этому классу. Поэтому любая претендующая на полноту сорбционная теория, предлагаемая для оксигидратных систем, обязана или включить в себя, или объяснить все уже установленные количественные соотношения в рамках и гетерополярных, и ионообменных представлений.

Оксигидратные коллекторы отличаются от гетерополярных кристаллов следующими чертами.

1. Свежеобразованные осадки оксигидратов, обладающие наивысшей сорбционной активностью, в большинстве случаев длительно рентгеноаморфны.

2. Сорбция электролитов этими коллекторами более или менее отчетливо зависит от рН раствора.

3. Если поглощающийся ион в условиях сорбции не образует собственной твердой фазы, то коллектор может иметь верхний предел сорбции.

4. Величину рН в оксигидратных системах можно принять в качестве параметра (практически от рН начала образования оксигидрата-коллектора и выше) только тогда, когда выделен весь осадок.

Поскольку оксигидратные коллекторы объективно сложны и свойства их различны, вряд ли целесообразно сразу строить столь же сложную теорию, объясняющую все сорбционные эффекты в подобных системах. Наиболее перспективным представляется путь постепенного усложнения содержательных моделей; в сущности на этом пути удалось связать простейшую гиперболическую изотерму (Ленгмюра) с изотермами (в том числе и эмпирическими), отражающими сорбцию в системах с реально неоднородным сорбентом. Оксигидратные коллекторы, без сомнения, неоднородные сорбенты. Велико разнообразие модификаций самих оксигидратов и форм связанной ими воды даже в пределах соединения, характеризующегося одним брутто-составом, но для построения идеализированной модели, отражающей наиболее общие сорбционные закономерности, необходимо исходить только из самых общих свойств, присущих этим телам.

1. Все гидратные осадки, безотносительно к тому, в какую рубрику классификации Глемзера они попадают (гидроокиси, гидратированные окислы, оксиакваты), если они находятся в водном растворе, имеют в своем составе по крайней мере либо гидроксильные группы, либо аквагруппы, либо хемосорбированную воду. Таким образом, коллекторы этого вида обязательно содержат в своем составе или молекулы растворителя (в частном случае молекулы воды, аквагруппы), или ионы, на которые он диссоциирует (ионы гидроксила, гидроксогруппы), и тогда собственным ионом осадка всегда является ион, обязательно присутствующий в растворе ($[\text{OH}^-] \neq 0$ в любом водном растворе). Это объединяет все коллекторы данного класса и служит отличием от любого другого гетерополярного коллектора.

В общем случае отношение количества этих групп к количеству атомов металла, образующего осадок, не отражает строгой стехиометрии и может изменяться, как правило, в меньшую сторону. Это изменение либо самопроизвольно, либо протекает под воздействием повышенной температуры высушивания или под прямым или косвенным воздействием примесей.

2. Несмотря на то, что системы, включающие нерастворимые оксигидраты, в строгом смысле термодинамически неравновесны, их можно характеризовать двумя опытно установленными положениями:

а) в силу того, что сорбционные процессы с участием оксигидратов в растворе протекают довольно быстро [173, 211, 225] (иногда — особенно со свежееобразованными осадками — почти мгновенно), а процесс старения сорбента в ряде систем, особенно в присутствии фонового электролита, очень замедлен, подобные системы можно считать квазиравновесными [146, 150] или эмпирически равновесными;

б) состояние эмпирического равновесия в сорбционных системах с оксигидратами часто бывает воспроизводимым и нередко не зависит от способа и порядка внесения в раствор сорбента и сорбата [150, 172, 251, 252], т. е. в некоторых случаях результаты сорбции готовым осадком и соосаждения в момент образования осадка бывают практически неразличимыми.

Количественное описание стационарного состояния сорбционных систем часто сводится к тому, что степень сорбции распределяющегося компонента (или иную

функцию его межфазного распределения) связывают с основными параметрами системы: концентрацией сорбата и содержанием сорбента в единице объема раствора, рН раствора, концентрацией фонового электролита и конкурирующих примесей (конкурирующие ионы, комплексные соединения).

Сорбционные системы вообще, а в особенности с участием оксигидратов, без сомнения, многофакторные и диффузные (математический термин). Если учесть, что воспроизводимость в таких системах вполне приемлема для того, чтобы количественно характеризовать эти явления, то наиболее экономным методом эмпирического описания подобных «плохо организованных систем» мог бы оказаться метод локально-интегральных моделей [253]. Во всяком случае, если явление воспроизводимо и найден количественно описывающий его полином, то тем самым уже предоставляется фактологическое объяснение и дается рецепт фактологического предсказания, структуры которых тождественны [254]. Однако этот путь неизбежно ведет к обилию эмпирических коэффициентов полиномиальных моделей, лишенных, как правило, физического смысла: многоконстантные изотермы часто бессодержательны [255]. Пользуясь такими коэффициентами, трудно обобщать материал, используя, например, такие понятия, как тепловой эффект и энтропия сорбции; к многоконстантным изотермам приводят не только методы активного планирования, но и обобщения известных теорий, например потенциальной теории адсорбции: автор работы [256] показал, что уже четырехконстантное уравнение способно аппроксимировать все встречающиеся виды изотерм.

По-видимому, содержательное моделирование [2, 257, 258] в данном случае наиболее оправдано: количественные обобщения в виде моделей различной сложности если и не приводят к исчерпывающему объяснению подобных систем, то все равно значительно свертывают опытный материал и могут оказаться полезными хотя бы эвристически [259].

3.6. Современные теории амфотерности и сорбция

Основной признак амфотерности оксигидрата — его способность растворяться как в кислотах, так и в щелочах. Первой стадией растворения таких осадков яв-

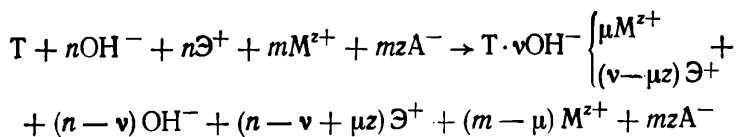
ляется сорбция растворяющего электролита, т. е. некоторое уменьшение концентрации кислоты или щелочи в растворе [92]. Это явление особенно хорошо заметно в тех случаях, когда в раствор вносят малое, стехиометрически заведомо недостаточное количество кислоты или щелочи [260]. Иногда все взаимодействие растворителя с осадком ограничивается установлением сорбционного равновесия. Это может быть следствием нескольких причин: во-первых, значения рН осаждения и растворения оксигидратов существенно различаются (имеется в виду растворение в щелочной области); во-вторых, требуются некоторые дополнительные усилия, чтобы вызвать разрушение полимерной структуры осадков, особенно если глубоко зашел процесс оксоляции. Нейтральные электролиты также влияют на скорость растворения осадка [91, с. 396].

В настоящее время существуют три теории амфотерности: пептизационная, оксикислотная и гидроксокомплексная. Так как сорбция является первым и обязательным актом растворения, то особенность каждой теории амфотерности будет присуща и соответствующей «производной» теории сорбции.

Далее везде рассматриваем только сорбцию катионов.

Пептизационная теория. Свежеобразованный осадок оксигидрата обладает сильно развитой поверхностью. В щелочной среде преимущественно адсорбируются ионы гидроксила как «собственные» ионы твердой фазы, что может привести к пептизации осадка и переходу его в раствор. В системе наблюдаются и вторичные адсорбционные явления: необходимость компенсации отрицательного заряда на поверхности геля вызывает неизбежное увлечение из раствора иона противоположного знака (в нашем случае катионов).

В общих чертах это можно изобразить в следующем виде:



где T — твердая фаза оксигидрата; Э⁺ — катион щелочи; M^{z+} — сорбат-примесь; A⁻ — некоторый (условно)

однозарядный анион, который для простоты считаем несорбирующимся.

Предложенное объяснение страдает несколькими недостатками: во-первых, физико-химическая природа сорбента в этой схеме не представлена; во-вторых, объяснение адсорбции M^{2+} тем, что сначала поглощаются гидроксил-ионы, вызывает необходимость в объяснении, почему и как происходит эта «предварительная» сорбция. В-третьих, нет никаких оснований ограничивать сорбционный процесс, изображенный на схеме, только поверхностью геля, особенно при соосаждении.

Оксикислотная теория. В соответствии с этой теорией осадок оксигидрата рассматривают как твердое основание или кислоту. Гидроксильным группам осадка приписывают двойное поведение: они могут либо отщепляться целиком, либо отщеплять протон. Эти процессы в общем случае выполняются с разной вероятностью, которая зависит от соотношения кислотных и основных свойств амфолита [261—267]. Если концентрация щелочи в системе мала, чтобы растворить осадок, то такое отщепление ионов H^+ и OH^- происходит только в пределах непосредственной близости к матрице амфолита. В этом и состоит аналогия с явлениями, наблюдаемыми в ионообменных смолах. Возможно, что именно это сходство послужило причиной распространения взгляда на ионообменивающие оксигидраты как на твердые основания и кислоты.

Таким образом, сторонники применения ионообменных изотерм для описания сорбции ионов осадками оксигидратов разделяют тем самым оксикислотную теорию амфотерности. Объяснения сорбционных явлений, основанные на этих взглядах, уже не обладают недостатками чисто адсорбционной теории. Во-первых, мера способности оксигидрата к протолизу есть его фундаментальное свойство, и обмен какого-либо иона металла на ионы водорода сорбента происходит в соответствии с термодинамической константой. Во-вторых, получающиеся при этом сорбционные комплексы, будучи в общем случае нестехиометрическими, сводятся к вполне определенному типу химических соединений: манганитам, титанатам, алюминатам, ферритам и др. Выражение «соединение типа манганита и др.» следует понимать только в том смысле, что металлы, образующие оксигидрат, входят в состав полимерной матрицы-аниона.

В-третьих, в соответствии с этими взглядами нет необходимости ограничиваться только поверхностью геля; здесь справедливы и трехмерные представления о сорбционном взаимодействии.

Гидросококомплексная теория. Если первые две теории амфотерности соответствуют двум распространенным взглядам на природу сорбции, то гидросококомплексная теория, по-видимому, еще не нашла широкого признания при объяснении оксигидратных сорбционных систем. На основании учения о гидросококомплексах с привлечением понятий гидролиза, оляции и оксоляции можно объяснить полимерное строение оксигидратных осадков и их сорбционные свойства по отношению к электролитам [261, 268, 269]. В этом смысле рассматриваемая теория включает основные идеи теорий пептизации и оксикислот и, будучи их расширением, дает возможность создать непротиворечивую систему взглядов на природу сорбционных свойств оксигидратов.

По Томасу [91, с. 390], «адсорбцию» ионов осадками оксигидратов следует рассматривать как результат химического взаимодействия их (ионов) с частицами геля. Внедрившиеся ионы являются структурной частью твердой фазы. Таким образом, снимаются недостатки чисто «адсорбционного» объяснения. Ионизация координированной аквогруппы и присоединение иона гидроксила как равновесный результат опытно неразличимы [13, 264, 270], поэтому следует признать равные права обоих представлений, объясняющих сорбционные свойства оксигидратов [271]:

1. В щелочной среде возможна повышенная сорбция оксигидратами ионов гидроксила. Эта сорбция, будучи явлением, предшествующим растворению или пептизации твердой фазы, допустима также и с точки зрения теории гидросококомплексов: поглощение ионов OH^- не может быть беспредельным, а связано с координационным числом атома металла и поэтому имеет предел насыщения. Это поглощение не ограничивается только поверхностью геля, в общем случае оно должно быть объемным.

2. Координированные акво- и гидроксогруппы, имеющиеся не только у полимерных гидросококомплексных ионов, но и у оксигидратных осадков, могут проявлять себя как протонотщепляющие центры. Так как ионы водорода могут замещаться катионами некоторых ме-

таллов в самом широком интервале концентрации, то в щелочной среде по закону действующих масс это замещение более глубокое. Подобно предыдущему варианту, этот обмен в общем случае следует полагать объемным.

Иногда внешне противоположные мнения о причинах перехода ионных примесей в фазу оксигидратного осадка совсем не обязательно исключают друг друга с точки зрения статики. В этом смысле и электрохимическая теория сорбции, и обменная равноценны. Более того, как это и допускает гидросокомплексная теория, компенсация заряда и ионный обмен могут протекать одновременно и независимо. Поэтому не следует переоценивать сам факт удовлетворительного выполнения того или иного сорбционного статического уравнения, выведенного из частных представлений о механизме явления. Используя теоретико-множественную терминологию, можно сказать, что множество всех возможных механизмов сорбции отображается на множестве всех адекватных, независимых и содержательных статических формул не изоморфно, а только гомоморфно. Под независимыми формулами здесь понимаются такие математические выражения, которые невозможно алгебраически преобразовать одно в другое; под содержательными формулами — закономерности, параметры которых имеют отчетливый физический смысл. Иными словами, одна и та же статическая сорбционная формула может оказаться справедливой при описании совершенно различных по детальному механизму сорбционных процессов; при этом параметры данной содержательной формулы могут получить различное физическое истолкование.

Таким образом, выводы о механизме сорбции, основанные только на том, что выполняется некоторая сорбционная статическая зависимость, соответствующая этому механизму, логически несостоятельны.

Как отмечено выше, оксигидратные коллекторы в водных растворах, в отличие от всяких иных осадков, сорбирующих ионы, включают в свой состав те же структурные единицы, из которых состоит сам растворитель: ионы OH^- в роли гидроксильных и ол-групп, а также аквогруппы. Это обстоятельство не может не отразиться на особенностях строения оксигидратов и их сорбционной способности, если продолжать считать эти осадки,

принадлежащими к гетерополярным коллекторам. Действительно, современное учение о химии оксигидратов во многом учитывает полимерную организацию этих соединений, у которых роль мостиков (в чистых оксигидратах) выполняют ол- и оксогруппы. Концевыми функциональными группами, ответственными за амфолитное поведение оксигидратов, служат гидроксильные группы — как самостоятельные структурные единицы, так и входящие в состав координированных аквагрупп.

Итак, оксигидратный коллектор можно считать полиамфолитом, в котором центрами протолиза в общем случае служат концевые гидроксильные и аквагруппы, а также ол-мостики (в оксоляционном процессе). Указанные особенности оксигидратных осадков приводят к тому, что в некоторых случаях стирается грань между первичной и вторичной сорбцией — этот парадокс нуждается в подробном анализе.

Будем считать, что катионы электролита-примеси сорбируются только концевыми группами. Тогда «формуле» сорбционного центра можно приписать символ $R-OH$, где R — полианион матрицы. Примесь представляет собой соль MA_{Z_M} , где A — условно одновалентный анион. Иногда будем полагать $Z_M=1$ без снижения общности качественных рассуждений. Катион M^{Z_M+} гидратирован, причем ближайшие молекулы воды выступают в роли лигандов, образуя аквакомплекс. В растворе, кроме того, находится фоновый электролит ЭА (условно типа 1,1), катионы которого Θ^+ если и сорбируются, то значительно хуже M^{Z_M+} .

Рассмотрим вначале — чисто умозрительно — случай, когда сорбирующийся катион очень близок по свойствам к металлу матрицы (случай химических аналогов или, еще ближе, изотопов). В такой системе примесь в тех же самых условиях смогла бы образовать собственную оксигидратную фазу, если бы ее концентрация была достаточной для этого. Причина соосаждения здесь понятна: при большей или меньшей аналогии микро- и макрокомпонентов примесь соответственно в большей или меньшей степени «копирует» поведение металла, образующего оксигидратный коллектор, т. е. при наивысшем сходстве металл примеси наравне с металлом матрицы строит оксигидратную фазу. В то же время трудно допустить, что поведение более отдаленных аналогов резко отличное от макрокомпонента и качествен-

но иное. Вероятнее, что проявится только количественное различие.

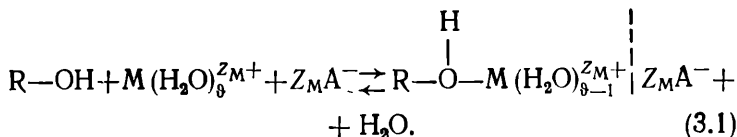
Если исходить из гидроксокомплексной теории амфотерности и строения оксигидратов, то определяющим природу соосаждения в этом случае является термин «сополимеризация» как безотносительный к происхождению сил, обуславливающих возникновение оксигидрата.

В этом случае вопрос о сорбции сближается с проблемой образования и строения оксигидратов [272], поскольку собственно «адсорбционные» силы в природе не существуют.

Если отвлечься от полимерной организации оксигидратных осадков и рассматривать их просто как гетерополярные твердые тела, то разобранный случай сорбции формально совпадает с изоморфным соосаждением (объемным и поверхностным) и образованием твердых растворов, включая твердые растворы с ограниченной растворимостью, что и допускает А. И. Новиков. На этом основании вполне допустимо считать, что примесь сорбируется первично, если она химически (более жестко кристаллохимически) близка к макрокомпоненту осадка. Понятие первичной адсорбции обозначает в сущности лишь такой акт, когда поглощающийся ион как бы «доставляет» твердую фазу, входя в нее структурно (случай обменной первичной адсорбции не рассматривается). Известно, что есть ограничения, связанные с размерами ионов, и существуют некоторые критерии структурной близости. Само явление адсорбции собственных или структурно «родственных» ионов, стремящихся «продолжить» решетку коллектора, всегда объяснялось координационной ненасыщенностью ионов другого знака, находящихся на поверхности. Это утверждение с необходимостью следует только лишь из особого (поверхностного) положения ионов границы раздела фаз и является общим для любых сорбционных систем безотносительно к природе сил, строящих твердую фазу.

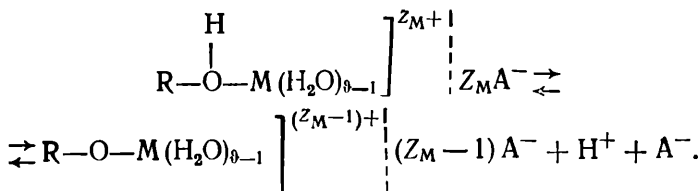
Для каждого, кто разделяет эти суждения, термины «координационное соосаждение» и «сополимеризация» практически ничего нового по сравнению с формальным электрохимическим подходом (первичная адсорбция) не сообщают и не означают.

Схематически этот процесс можно записать так:

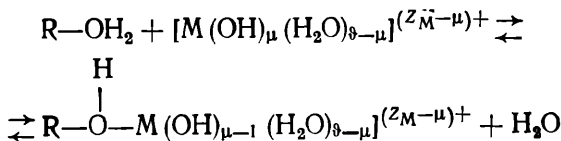


Здесь пунктирная линия условно обозначает «раздел» между обкладками возникающего двойного слоя. Если нет структурных препятствий, то возможно образование нескольких аналогичных связей через ол-мостики.

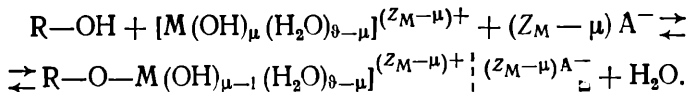
Сорбционное равновесие (3.1) открывает возможность и дальнейшей оксоляции:



В пределе допустимо возникновение такого числа оксо-мостиков, которое полностью снимет анионную вторичную обкладку: после этого примесь M просто становится частью твердой фазы, связываясь с металлом осадка через оксо-мостики. В действительности в уравнении (3.1) могут также принимать участие и гидроксильные ионы раствора, поскольку ион примеси может быть не только гидратирован, но и гидролизован. На возможность образования связей с помощью ол-мостиков это обстоятельство не влияет. Напротив, увеличивается число вариантов возникновения этой связи, например через концевую аквогруппу:

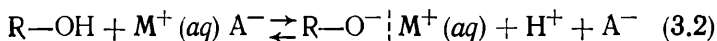


или, даже минуя оксоляционную стадию:

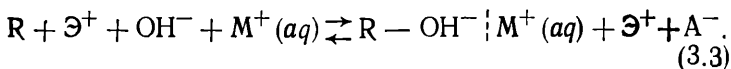


В дальнейшем рассмотрим поведение только негидролизованых ионов.

Оксигидратные коллекторы в большей или меньшей степени сорбируют все катионы, присутствующие в растворе. Если поглощение химически аналогичных металлов можно свести к причинам образования самого оксигидрата-коллектора, то сорбция, например, щелочей внешне противоречит правилу Панета — Фаянса, если осадок рассматривать только как слабое основание. Это противоречие снимается, если считать, что центр R—ОН участвует в амфолитных процессах и, в частности, способен к протолитизу и последующему ионному обмену:



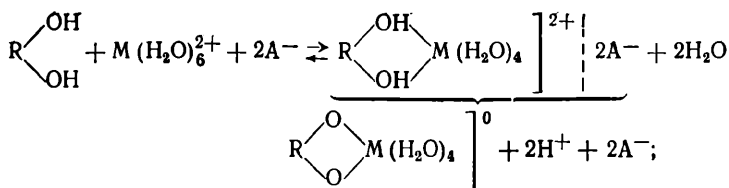
Крупные, следовательно мало гидратированные, ионы примеси, вероятнее всего, замещают ионы водорода, отщепляющиеся от гидроксильных групп. Стронций, барий, радий, калий, цезий, рубидий, представляя сильные щелочи, в этом отношении имеют преимущество перед цинком, медью, алюминием, иттрием, которые, как элементы более сродственные к гидроксильным ионам, с большей вероятностью будут сорбироваться по способу (3.1). В то же время нельзя резко разграничивать процессы (3.1) и (3.2). Вероятнее всего, что эти идеализированные реакции представляют собой крайние случаи возможных и непротиворечивых процессов. Например, если мысленно увеличивать сходство между ионами M в уравнении (3.2) и ионами, образующими матрицу R, то трудно указать тот четкий рубеж в свойствах, за которым осуществляется только сополимеризация и исключается ионообменное поглощение во вторичном слое. В самом общем случае можно допустить совместимость процессов (3.1) и (3.2), а следовательно, и чисто «электрохимического» процесса (3.3):



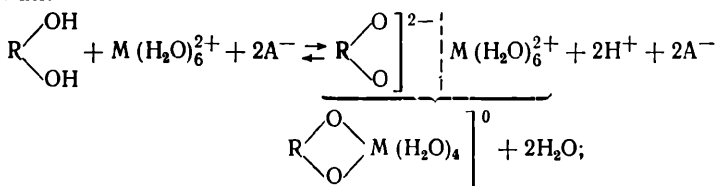
Здесь, как и в уравнении (3.2), символ (aq) означает гидратацию.

В качестве более подробного и наглядного примера рассмотрим взаимодействие двухзарядного иона с оксигидратным коллектором во всех возможных вариантах, причем будем считать для определенности, что этот ион образует в растворе гексаквакомплекс:

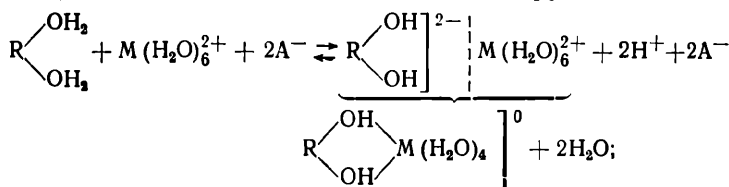
а) сополимеризация и оксоляция:



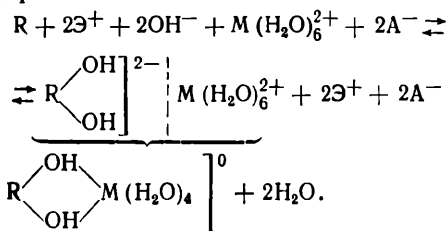
б) ионный обмен на концевых гидроксильных группах:



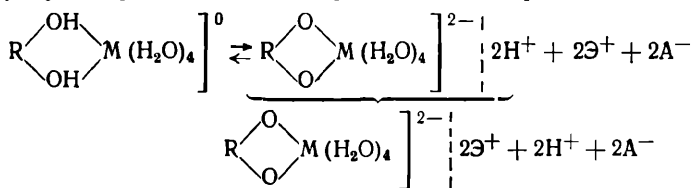
в) ионный обмен на концевых аквогруппах:



г) вторичная сорбция при потенциалопределяющей сорбции гидроксильных ионов:



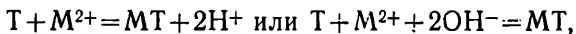
Случай «в—г» сводится к «а—б», если допустить сопутствующую сорбцию катиона фонового электролита:



Впрочем, и в случае «а—б» допущение одновременной

сорбции ионов Э^+ соседними или более отдаленными центрами не искажает объяснений.

Все рассмотренные реакции можно записать одним обобщенным способом:



где Т обозначает твердую фазу коллектора во всех трех случаях («а—б», «в» и «г»), а МТ — примесь в сорбированном состоянии при любом механизме ее перехода в твердую фазу. Если попутно поглощается катион фона Э^+ , то соответственно в большем количестве появляются в растворе ионы водорода. Формально обе реакции сводятся к одному и тому же выражению закона действующих масс, но этот факт, как статический результат, ничего не может сообщить о представительности каждой из возможных реакций «а—г» в общем процессе поглощения примеси. Более того, конечные равновесные состояния системы в вариантах «а» и «б» равноценны, хотя, опираясь на электрохимические представления, мы должны признать, что неразличимыми оказались результаты первичной и вторичной сорбции.

Этот вывод — совершенно невероятный в случае солеобразных (не оксигидратных) гетерополярных коллекторов — есть прямое следствие того, что и осадок, и растворитель имеют общие ионы и молекулы.

Исходя из тождественности конечных состояний «а» и «б», можно найти взаимосвязь между константами соответствующих процессов при соосаждении. Пусть χ_{Rj} — константа оляции, протекающей между некоторым комплексом RON_q с определенной длиной цепи (или конкретным числом j атомов металла, образующего полимерный гидроксокомплекс) и аквакомплексом примеси с зарядом Z_M^+ , причем всегда возникает определенное число ол-мостиков; ω_j — полная оксоляционная константа, описывающая отщепление Z_M ионов водорода от образовавшихся ол-мостиков после возникновения связи в соответствии с константой χ_{Rj} ; κ_j — константа эквивалентной ионообменной реакции микрокомпонента с ионами водорода концевых гидроксильных групп при условии, что в обмене не принимают участия катионы фона Э^+ и анионы системы A^- , компенсирующие возможный избыточный локальный положительный заряд матрицы. Тогда очевидно, что

$$\kappa_j = \chi_{Rj} \cdot \omega_j.$$

4.1. Однородная сорбционная модель

Будем считать, что однородные системы отвечают следующим условиям:

1) сорбент не меняет своей структуры и состава заметным образом ни во времени, ни в зависимости от pH раствора;

2) общее число сорбционных центров пропорционально массе сорбента;

3) сорбционные центры представляют собой протолизирующие группы одинаковой химической природы;

4) сорбат состоит из негидролизующихся ионов (катионов), не образующих ассоциатов с анионами системы;

5) анионы не участвуют в распределении.

Предложенные условия очень сильные, но огрубление необходимо для получения следствий, вытекающих из самого закона действующих масс, не обремененного никакими побочными эффектами посторонних и одновременных взаимодействий.

Поскольку для формально-количественного описания, как было установлено в разд. 3.7, безразлична модель взаимодействия — электрохимическая («первично-вторичная») или обменная («катионитная»), условно будем придерживаться последней, помня, впрочем, что и она в качестве частного случая восходит к представлениям, следующим из гидроксокомплексной теории амфотерности.

Таким образом, теорию однородного оксикислотного коллектора будем развивать из хемосорбционной обменной модели взаимодействия ионов примеси с оксигидратами по закону действующих масс, причем результатом этого взаимодействия может быть и хемосорбция. Такой подход является наиболее общим для ряда циклов си-

стематических исследований и отражает собственные взгляды автора.

Будем исходить из закона действующих масс в его наиболее общем виде:

$$K^z = \frac{\bar{f}_M [\bar{M}] f_H^z [H]^z}{f_M [M] \bar{a}_H^z}, \quad (4.1)$$

где K — термодинамическая константа обмена; z — заряд катиона примеси в акте обмена; f — коэффициент термодинамической активности компонентов; a — термодинамическая активность компонента; M — катион примеси; H — водород (заряды ионов для простоты опущены); черта сверху означает принадлежность к твердой фазе.

Принимая, что M — микрокомпонент, т. е. $f_M [\bar{M}] \ll \ll \bar{a}_H$, и что ионная сила раствора, обусловленная фоновым электролитом, постоянна, получаем

$$\bar{M}/M = S/(1 - S) = \epsilon = [m] \left[\frac{\bar{a}_H}{a_H} \exp \left(- \frac{\Delta Z^0}{RT} \right) \right]^z$$

где \bar{M} и M — абсолютное количество поглощенного и оставшегося в растворе сорбата; $[m] = m/V$ — «концентрация» массы в системе. Отсюда видно, что безразмерная функция ϵ зависит от нескольких параметров, даже если рассматривать только равновесное распределение.

Факторы, влияющие на распределение сорбата, делят на три группы. В первую входят параметры, зависящие только от количества и природы сорбента (\bar{a}_H , $[m]$). Вторая включает величины, характеризующие взаимодействие сорбента и сорбата (z , ΔZ^0). Наконец, две величины (a_H , T) можно считать параметрами, относящимися к системе в целом. Если еще иметь в виду некоторую конкурентоспособную примесь, введя ее меру как отношение концентрации конкурирующего агента в растворе к удельному содержанию сорбента в единице раствора (A), и величину θ — степень заполнения емкости сорбента, то можно поставить задачу следующим образом: описать статику сорбции примеси оксигидратным коллектором — значит проанализировать в ряде частных случаев зависимость

$$\epsilon = \epsilon(a_H, z, A, [m], \Delta Z^0, T).$$

Дополнительное включение параметра θ означает переход от микроколичеств сорбата к его макроколичествам.

В дальнейшем подробно рассмотрим четыре первых параметра этого уравнения.

Изменение сорбционного сродства можно было бы проследить, например, изучая влияние неводных добавок в раствор. Эти факты приведены в качестве примеров только в главе по однородным системам.

Влияние температуры также не рассматривается по следующим причинам:

1) ионообменные процессы довольно слабо отзываются на изменении температуры в «обычном» ее интервале (негидротермальные системы);

2) системы с участием оксигидратов при изменении температуры если и обнаруживают некоторый эффект сдвига сорбционного равновесия, то его следует объяснять в первую очередь не проявлением связи $\varepsilon=f(T)$, а причинами чисто «коллоидного» характера: ускорением старения и коагуляции, уменьшением поверхности и т. д. Указанные причины скорее следует отнести к разряду кинетических, и это обстоятельство в состоянии значительно затушевать истинный вклад температуры в статическую формулу распределения примеси. Примером могут служить наблюдения, результаты которых в значительной мере противоположны [273, 274], если не говорить о том, что установленное влияние довольно незначительно [150].

4.2. Закон действующих масс и ленгмюровская модель

Рассмотрим сорбционную систему, состоящую из чистого оксигидратного осадка, помещенного в раствор соли некоторого микрокомпонента (для определенности примем, что это однозарядный катион). Если считать коллектор твердой кислотой, то можно воспользоваться представлениями об ионном обмене и положить в основу всех количественных соотношений изотерму (4.1). Общее максимально возможное число отрицательно заряженных координационных центров будем называть катионитной емкостью матрицы: она может быть исчерпана ионами как водорода, так и металла, находящегося в системе. Если наблюдать один такой центр в течение достаточно продолжительного отрезка времени, то

окажется, что всю «хронологию» центра можно составить из трех событий: присоединения иона водорода, присоединения иона металла и пребывания в вакантном состоянии. В целом весь период условного наблюдения складывается из времен этих событий. Если общее время наблюдения гораздо продолжительнее времени установления эмпирического равновесия, то сорбент можно представить как оксигидратную матрицу, часть центров которой занята ионами водорода, а часть — ионами металла. Соответствующие средние доли емкости θ_1 и θ_2 , причем их соотношение устойчиво во времени.

В общем случае $\theta_1 + \theta_2 + \nu = 1$, где ν — степень «незаполнения» сорбента, выраженная в долях единицы и соответствующая среднему времени вакансий.

В идеализированной ленгмюровской системе величина ν может быть (в границах ее существования) любой. Модель же, рассматриваемая здесь, не допускает, чтобы этот параметр был значительным: отрицательный заряд центра не может быть некомпенсированным неограниченно долго. Таким образом, и в нашем случае нельзя терять из поля зрения эту величину, но ее следует полагать очень малой.

Для двухкомпонентной системы условия эмпирического равновесия таковы:

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= a_1^n C_{p1} \nu; \\ \theta_2 &= a_2^n C_{p2} \nu; \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

где C_p — концентрация соответствующих ионов в растворе; a_1^n и a_2^n — соответствующие ленгмюровские константы (параметры сродства).

Поделив друг на друга левые и правые части этих уравнений, получим концентрационное выражение обменной изотермы [275, с. 159; 276, 277]. Если исключить параметр ν , то можно прийти к ленгмюровской изотерме сорбции для многокомпонентного газа:

$$\theta_i = a_i^n C_{pi} / \left(1 + \sum_{j=1}^n a_j^n C_{pj} \right). \quad (4.3)$$

Здесь изотерма сразу обобщена на n -компонентный случай.

Рассмотренные преобразования позволяют сделать следующие выводы.

1. Поскольку в рассуждениях упоминалась только матрица с отрицательно заряженными центрами, причем пространственное расположение этих центров было безразличным для использования уравнений (4.2), постольку изотерма (4.3) не отражает топографии сорбции при условии равнодоступности сорбционных центров. Менее жесткое условие: число доступных центров пропорционально массе сорбента.

2. Формально-математически концентрационное выражение закона действующих масс и Ленгмюровская модель равнозначны.

3. Следовательно, сам факт выполнения обменной изотермы ничего не сообщает о топографии сорбции, и его нельзя использовать как отличительный признак адсорбции или поглощения сорбата всей массой осадка.

Таким образом, адсорбция может при определенных условиях описываться изотермой Ленгмюра, но обратный вывод неверен.

4.3. Изотерма Генри и правило Коренмана

Можно показать, что правило Коренмана [278] не опирается на признаки, с помощью которых однозначно определяют механизм и топографию сорбции.

Рассмотрим систему с оксигидратным коллектором при условии, что распределяется примесь, а pH и ионная сила раствора поддерживаются постоянными. Эти условия обеспечивают выполнение изотермы Генри

$$C_c = KC_p, \quad (4.4)$$

где $K = (\kappa \bar{a}_H / a_H)^2 \bar{f}_M / \bar{f}_M = \text{const}$.

В логарифмических координатах уравнению (4.4) соответствует прямая линия с угловым коэффициентом, равным единице, т. е. графическая картина явления такая же, как и в случае изоморфного соосаждения при постоянном количестве макрокомпонента. Поэтому правило Коренмана нельзя считать арбитражным: ведь данное здесь объяснение не нуждается в критериях изоморфизма. Эти положения также безотносительны и к способу внесения сорбента в раствор (соосаждение или поглощение готовым осадком) *

* Здесь речь идет о равновесных или квазиравновесных состояниях системы.

Следовательно, если экспериментальные данные подчиняются уравнению (4.4), то еще нельзя однозначно ответить на вопрос, является наблюдаемое соосаждение собственно адсорбционным или изоморфным, как нельзя различить, пользуясь только этим уравнением или его более общим видом (4.3), адсорбцию и сорбцию. Кроме того, при переходе к более значительной концентрации сорбата уравнение (4.4) перестает выполняться вследствие заметного уменьшения величины \bar{a}_H , что приводит к дополнительной зависимости K от C_c . Эта зависимость проявляется всегда, даже при полной сорбционной однородности системы.

Выше было показано, что при допущении эквивалентного обмена выполняется соотношение, математически равнозначное изотерме Ленгмюра. Но эти же данные при иной обработке в некотором ограниченном интервале C_p можно представить и в виде параболической и логарифмической изотерм [279]. Если исходить из правила Коренмана, это обстоятельство должно свидетельствовать об адсорбционном взаимодействии, но, как было показано, нет оснований отвергать и сорбцию всей массой осадка, объемное размещение сорбата.

Если и принято считать, что в первую очередь замещаются наиболее активные центры, которые можно с большой вероятностью считать поверхностными, то эта точка зрения во всяком случае не следует из уравнения (4.4), если оно выполняется. Иными словами, вполне возможно, что распределение микрокомпонента между коллектором-обменником и раствором в пределах изотермы Генри может оказаться действительно адсорбционным, но этот вывод должен следовать из каких-то дополнительных наблюдений, а не из допущений самого факта ионного обмена.

Итак, правило Коренмана неарбитражно, потому что оно заранее исключает возможность описания адсорбции с помощью изотермы Генри.

4.4. Пуассоновская модель и сорбционные изотермы

Г Г Филиппов показал, что из пуассоновской модели качественно следуют все основные типы сорбционных изотерм [280]. Развивая эту идею, можно количе-

ственно связать параметры этой модели с изотермами Генри и Ленгмюра. Исходное уравнение следующее:

$$M/M_0 = \exp(-f'm), \quad (4.5)$$

где (в наших обозначениях) M_0 — число молекул сорбента в системе до внесения сорбента; M — оставшееся число молекул после внесения в систему сорбента с массой m ; f' — сорбционная постоянная, характеризующая сорбент с данной удельной поверхностью.

Напишем уравнение баланса сорбции $\bar{M} = M_0 - M$ и будем считать, что число сорбционных центров коллектора во всем рассматриваемом диапазоне значений m пропорционально m .

Если $\Gamma_{\infty}^{abc} \sim m$, то по мере «расходования» сорбционных центров коллектора наличная масса его представляет для замещения только незаполненную долю общей емкости. Поэтому в уравнение (4.5) следует внести уточнение:

$$M/M_0 = \exp[-f'm(1 - \theta)].$$

Из этого уравнения видно, что существуют три независимые причины практического отсутствия сорбции ($M \approx M_0$): внесенное твердое тело не является сорбентом ($f' \approx 0$); внесено слишком мало сорбента ($m \approx 0$); центры сорбции заняты ($\theta \approx 1$).

Положим $m = \text{const}$, $M_0 = \text{var}$, тогда

$$\bar{M}/M = \exp[a(\Gamma_{\infty}^{abc} - \bar{M})] - 1,$$

где $a = \frac{f'm}{\Gamma_{\infty}^{abc}} = \text{const}$. Если $\bar{M} \ll \Gamma_{\infty}^{abc}$, то независимо от

величины M выполняется соотношение $\bar{M}/M \approx \exp(a\Gamma_{\infty}^{abc}) - 1$, которое формально уже можно считать законом Генри. Изотерму Генри, следующую из ленгмюровской модели, $\epsilon = \bar{M}/M = a\Gamma_{\infty}^{abc} = \text{const}$, можно получить при следующих линейных приближениях:

$$\exp(a\Gamma_{\infty}^{abc}) \approx 1 + a\Gamma_{\infty}^{abc}; \quad \ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon,$$

которые требуют для своего осуществления либо наложения условия $\bar{M} \ll M$, либо достаточной малости параметра a (малой вероятности сорбции), что также совместимо с этим неравенством.

Таким образом, закон Генри выполняется во всех случаях, если сорбция просто плохая ($\bar{M} \ll M$) на лю-

бом уровне концентрации сорбата или сорбируется микрокомпонент при любой вероятности сорбции (a). И в том и в другом случае справедлив арбитражный критерий:

$$\partial \ln \bar{M} / \partial \ln M = 1. \quad (4.6)$$

Снимем условие $\theta \ll 1$. Тогда, рассматривая равенство (4.5) в линейном приближении, получаем

$$1 + \varepsilon \approx 1 + a\Gamma_{\infty}^{abc} - a\bar{M},$$

что приводится к уравнению совершенно ленгмюровского вида:

$$\bar{M} = \frac{a\Gamma_{\infty}^{abc} M}{1 + aM}.$$

Закон Генри следует из него как при условии $\bar{M} \ll M$, так и в случае, если a — достаточно малая величина.

4.5. Интерполяционные возможности параболической изотермы

Параболическая изотерма Фрейндлиха в собственном смысле справедлива в системах с сорбентом, центры которого энергетически неоднородны. Существует вывод этой изотермы из изотермы Ленгмюра при наложении на параметр сродства дополнительной связи [281]:

$$a^l = a_0 \exp(q/RT) = a_0 \exp(-q_0 \ln \theta/RT). \quad (4.7)$$

Это условие формально учитывает указанную неоднородность. Параметры изотермы Фрейндлиха α и $\beta < 1$

$$C_c = \alpha C_p^{\beta} \quad (4.8)$$

в связи с этим выводом можно выразить через соответствующие параметры ленгмюровской формулы и постоянные уравнения (4.7). Кроме этого специального случая любую ленгмюровскую систему в некотором среднем интервале изменения θ также можно приближенно описать параболической формулой (4.8). При этом параметры α и β лишаются физического смысла, но сохраняют смысл интерполяционных коэффициентов. В неэмпирической фрейндлиховской модели параметр α зависит от емкости сорбента, а β — только от природы сорбента и сорбата.

Можно показать, что и в случае интерполяционного приближения изотермы Ленгмюра (гиперболы) уравнением типа Фрейндлиха (параболой) «распределение ролей» между параметрами α и β останется прежним. Формально вопрос ставится так: необходимо подобрать коэффициенты α и β , которые были бы в известном смысле наилучшими для выполнения приближенного равенства:

$$C_c = \Gamma_\infty a^n C_p / (1 + a^n C_p) \approx \alpha C_p^\beta.$$

Выберем некоторый средний интервал изменения концентрации сорбата $[C_{p(1)}; C_{p(2)}]$, в котором требуется найти это приближение, и воспользуемся приемами интегрального квадратичного метода:

$$J_n = \int_{C_{p(1)}}^{C_{p(2)}} [\Gamma_\infty a^n C_p / (1 + a^n C_p) - \alpha C_p^\beta]^2 dC_p.$$

Считая, что параметры Γ_∞ и a^n даны, минимизируем определенный интеграл J_n следующим образом:

$$\partial J_n / \partial \alpha = 0; \quad \partial J_n / \partial \beta = 0.$$

В итоге получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_\infty a^n J^{(1)} &= \Gamma_\infty a^n \int_{C_{p(1)}}^{C_{p(2)}} \frac{C_p^{1+\beta}}{1 + a^n C_p} dC_p = \alpha \int_{C_{p(1)}}^{C_{p(2)}} C_p^{2\beta} dC_p = \alpha J^{(2)}; \\ \Gamma_\infty a^n J^{(3)} &= \Gamma_\infty a^n \int_{C_{p(1)}}^{C_{p(2)}} \frac{C_p^{1+\beta} \ln C_p}{1 + a^n C_p} dC_p = \\ &= \alpha \int_{C_{p(1)}}^{C_{p(2)}} C_p^{2\beta} \ln C_p dC_p = \alpha J^{(4)}, \end{aligned} \right\}$$

откуда следует, что $J^{(1)}J^{(4)} = J^{(2)}J^{(3)}$. Из этого равенства видно, что каким бы ни было решение уравнения, параметр β как интерполяционный коэффициент будет выражен только через параметр a^n . Таким образом, обе эти величины связаны с одной и той же группой факторов, влияющих на их изменение (температура, диэлектрическая проницаемость среды, тепловой эффект сорбции и др.).

4.6. Полулогарифмическая изотерма

Принимая ионную силу и рН раствора постоянными, преобразуем (4.1) следующим образом:

$$\varepsilon^{1/z} = B_0 [\Gamma_\infty - \bar{M}/m], \quad (4.9)$$

где $B_0 = \kappa \{ (\bar{f}_M / \bar{f}_M) [m] \}^{1/2} \bar{f}_H / a_H \approx \text{const}$.

Считаем по-прежнему, что сорбционный центр твердой фазы может быть занят либо ионом водорода, либо ионом сорбирующегося компонента. Если иметь в виду, что $\bar{M} = M_0 - M$, где M_0 — общее количество сорбирующегося компонента в системе, и положить для определенности $z=1$, что часто наблюдается даже при распределении многовалентных ионов между коллекторами и раствором [156], то уравнение (4.9) можно аппроксимировать следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln \varepsilon = \ln [S/(1-S)] &\approx 2(2S-1) \approx \ln B_0 [\Gamma_\infty - \bar{M}/m] \approx \\ &\approx \ln \bar{\alpha} A^{\bar{\beta}} \end{aligned}$$

где $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ — эмпирические постоянные и $A = M_0/m$.

Наилучшие результаты получаются для $0,2 < S < 0,8$. Дальнейшим преобразованием можно получить изотерму вида

$$S \approx b_0 - b_1 \lg A, \quad (4.10)$$

где $b_0 = 0,5 + \ln (B_0 \Gamma_\infty / \bar{\alpha})^{0,25}$; $b_1 = 0,575 \bar{\beta}$.

В работе [282] приведены результаты спрямления с помощью этой изотермы данных по сорбции ионов стронция активной двуокисью марганца и оксигидратом железа в щелочной среде, а также данных по соосаждению индия с оксигидратом железа, опубликованных А. А. Шоколом и Л. Ф. Козиным [283]. Полулогарифмическая изотерма (4.10) может служить удобным способом описания сорбционных систем с оксигидратами.

Вообще говоря, закон действующих масс (4.1) не является единственной исходной посылкой для выполнения изотермы (4.10), поскольку, например, подобную же зависимость формально можно получить из изотермы Фрейндлиха. Следовательно, изотерма (4.10) может успешно описывать и неоднородные системы. Но если сорбционное явление подчиняется соотношению (4.1) или его следствию, то изотерма (4.10) обязательно выполняется для некоторого интервала A .

4.7. Емкость оксигидратных коллекторов и параметр сродства

Если сорбат находится в такой концентрации, что не может образовать собственной твердой фазы, то оксигидратный сорбент при этом, как правило, характеризуется верхним пределом поглощения [154, 284], т. е. ионообменная модель оксигидратных коллекторов включает в себя как параметр полную обменную емкость Γ_{∞} . Этот предел поглощения следует и из гидроксокомплексной теории, опирающейся на положение о насыщенности координационных связей; при этом емкость выражается числом доступных обменных центров, приходящихся на единицу массы сорбента. Но эта оценка сорбционной способности еще недостаточна: изотерму при фиксированном рН раствора нужно характеризовать по крайней мере еще одним параметром, описывающим взаимодействие сорбента и сорбата. Для систем с растворами электролитов обычно оказываются справедливыми изотермы с двумя параметрами. Можно считать, что в этом случае выполняется изотерма ленгмюровского типа, часто обнаруживающая характерные отклонения [165, 284, 285], тогда вторым параметром является a^{π} — параметр сродства [277, с. 62; 286, с. 174]. Емкость сорбента можно определить прямым методом (измерением в области насыщения), а также с помощью линеаризации данных по распределению на всем интервале концентраций сорбата. Второй способ более ценный. Он позволяет кроме величины емкости установить также и формальный закон сорбции, т. е. вид изотермы и ее параметры.

Таким образом, вопрос о емкости сорбента никогда нельзя решать или иллюстрировать в слишком узком интервале изменения концентрации сорбата.

В ленгмюровской модели $\partial \bar{M} / \partial \Gamma_{\infty} > 0$ и $\partial \bar{M} / \partial a^{\pi} > 0$. Отсюда следует, что равновесное количество сорбата в ленгмюровском коллекторе при постоянной концентрации сорбата в системе симбатно и независимо связано с обоими параметрами изотермы. Очевидно, что в случае выполнения изотерм Фрейндлиха и Генри вывод останется тем же.

Итак, увеличение или уменьшение поглощенного количества сорбата в заданной системе, подвергшейся физи-

ческому модифицирующему воздействию*, в общем случае имеет две независимые причины: изменение емкости и параметра сродства, что означает изменение как количественной, так и качественной характеристики сорбента. Если воспользоваться моделью де Бура [287] «газ — пчелиный рой», то эти положения сведутся к следующим независимым эффектам: увеличению площади, с которой взаимодействует рой, и увеличению среднего промежутка времени нахождения частиц на поверхности; впрочем, формально безразлично, что рассматривать: поверхность некоторого сорбента $S \text{ см}^2$ или объемно распределенные сорбционные центры N_0 .

Если связь $\Delta \bar{M}$ с Γ_∞ и a^{II} не установлена с помощью специальных опытов, то нельзя и утверждать, что дополнительная сорбция или десорбция в системе развилась только в результате возрастания или снижения емкости сорбента. Теоретически мыслимо даже такое модифицирующее воздействие, которое, вызывая уменьшение емкости сорбента, компенсирует снижение равновесного количества сорбата возрастанием активности сорбционных центров. В некотором интервале равновесных концентраций сорбата такая компенсация вполне возможна [288].

Рассмотрим несколько подробнее эти положения на примерах. Г. В. Ефремов и А. В. Гончаров [289], изучая соосаждение таллия с оксигидратом железа, пришли к выводу, что это взаимодействие — чисто поверхностное, адсорбционное, потому что наблюдается снижение сорбции таллия при избытке щелочи в растворе и дополнительном кипячении осадка, что, как известно, приводит к уменьшению поверхности геля. По-видимому, эта причина не единственная, хотя ее проявление непротиворечиво и бесспорно. Но не следует игнорировать и возможность качественного изменения сорбента (уменьшение параметра сродства изотермы сорбции), которое возникает при кипячении осадка и, в свою очередь, независимым путем вызывает снижение равновесного количества поглощенного сорбата. Например, Краузе [36] указывает (в обсуждении серебряно-ферритного метода в химии оксигидратов), что дисперсность или

* Будем так называть всевозможные процессы (замораживание, кипячение, апплицирование, старение и др.), которые не изменяют величин m , V и M_0 , но влияют на Γ_∞ и a^{II} . Этот термин не следует отождествлять с понятием химической модификации сорбента.

поверхность оксигидратов для процесса связывания с серебром имеет второстепенное значение. Наиболее важным моментом является химическая структура осадка, а именно этот термин и отражает природу и активность сорбционных центров.

В. В. Вольхин и В. Л. Золотавин [154] исследовали действие замораживания и оттаивания на сорбционные характеристики некоторых оксигидратных сорбентов. Было отмечено неодинаковое действие этой операции на оксигидрат железа и гидратированную двуокись марганца. Емкость обоих сорбентов оставалась одинаковой как до, так и после замораживания и приближалась к значениям, характерным уже для гетерогенных объемных взаимодействий (0,5 г-ион/моль окисла), а не только поверхностных [118, 284]. Но если для активной двуокиси марганца параметр сорбционного сродства a^{II} оставался без изменений, то в системе с оксигидратом железа он заметно увеличивался.

Характерным примером, показывающим независимый вклад параметра сродства в смещение сорбционного равновесия, является эффект повышения сорбции в присутствии добавок, снижающих диэлектрическую проницаемость раствора (спирты, ацетон). Эту зависимость можно получить и в явном виде, исходя из уравнения, математически тождественного закону действующих масс в ленгмюровском виде [285]:

$$a^{\text{II}} \approx \chi / \Gamma_{\infty} \nu, \quad (4.11)$$

где $\chi = C_c / C_p$.

Если в системе не происходит никаких изменений, касающихся взаимодействия сорбата с сорбентом, то $a^{\text{II}} = \text{const}$. Но при рассмотрении различных систем с различными D (диэлектрическая проницаемость среды) приходится принимать, что $a^{\text{II}} = \text{var}$. Если ограничить сорбат микроконцентрациями, то в соответствии с условием $\nu \approx 1$ получаем $a^{\text{II}}(D) = \chi / \Gamma_{\infty}$ или для систем с постоянной массой сорбента $\epsilon = \Gamma_{\infty} a^{\text{II}}(D) [m]$.

Иными словами, параметром, описывающим распределение микрокомпонентов в водно-неводной среде, является угловой коэффициент изотермы сорбции в ее линейной части (т. е. в области Генри). При этом $\Gamma_{\infty} = \text{const}$ при $pH = \text{const}$. Это утверждение не должно вызывать возражений, поскольку число сорбционных

центров коллектора является его собственным свойством и связано с его химической природой.

Следует ожидать, что в общем случае (т. е. и за пределами закона Генри) параметр сорбционного сродства изотермы Ленгмюра, если она выполняется, также отражает влияние добавок неводных растворителей на сорбцию. Можно показать, что изменение параметра $a^{\text{л}}$ при изменении диэлектрической проницаемости среды связано в первом приближении с изменением энергии иона в растворе. Действительно, $a^{\text{л}}$ связан с изменением энергии в акте сорбции соотношением [290] $a^{\text{л}} = a_0 \exp(-\Delta U/RT)$, где $a_0 = \text{const}$ для данной системы и температуры; $\Delta U = \bar{U} - U$ — изменение энергии иона при сорбции (здесь \bar{U} и U — соответственно энергия иона в сорбенте и растворе).

Примем, по Борну [291], что в среде с данной диэлектрической проницаемостью D энергия иона $U = z^2 e^2 / 2Dr$, где r — радиус иона; e — элементарный заряд. Тогда, полагая, что энергия иона в сорбенте постоянна, после преобразования получим

$$\lg a^{\text{л}} = B_D + \frac{b_D}{D}, \quad (4.12)$$

где $B_D = \lg a_0 - 0,434 \frac{\bar{U}}{RT}$; $b_D = 0,217 \frac{z^2 e^2}{rRT}$.

Если система содержит некоторое постоянное количество электролита, катионы которого могут сорбироваться, то можно описать распределение этих катионов в зависимости от диэлектрической проницаемости раствора. По аналогии с растворимостью электролитов допускаем, что и в общем случае в пределах всей изотермы должна существовать вполне определенная связь $\epsilon = \epsilon(D)$. Это очевидно для микроколичеств

$$\ln \epsilon = B_M + b_M/D, \quad (4.13)$$

где $B_M = \ln(\Gamma_{\infty} [m] a_0) - \frac{\bar{U}}{RT}$; $b_M = z^2 e^2 / 2rRT$.

Если нельзя воспользоваться соотношением $\nu \approx 1$, то на общую картину распределения накладывается дополнительная зависимость $\epsilon = \epsilon(\nu)$ и параметры B_M и b_M утрачивают физический смысл, даже если сохраняется линейность связи $\ln \epsilon - D^{-1}$.

При исследовании сорбции ионов стронция препаратами двуокиси марганца из водно-неводных растворов

показано [292, 293], что опытные данные находятся в удовлетворительном согласии с формулами (4.12) и (4.13). Результаты этих исследований убеждают в том, что можно смещать сорбционное равновесие и количество поглощенного сорбата, изменяя только второй сорбционный параметр $a^{-1} = a^{-1}(D)$ и практически не затрагивая емкости сорбента.

4.8. Потенциалопределяющая сорбция; изотерма Ланге и Бергера

Описание сорбционных систем на основании представлений пептизационной теории амфотерности требует введения понятия потенциалопределяющей сорбции. Логарифмическая изотерма Ланге и Бергера [294], описывающая первичную адсорбцию потенциалопределяющих ионов, напоминает изотерму Темкина. Кроме того, логарифмический вид изотермы обсуждается в работе [295]. Распространенное мнение о том, что потенциалопределяющая адсорбция подчиняется формуле Ланге и Бергера, следует считать скорее традиционным, нежели обоснованным: даже в первых работах, где эта изотерма проверялась [296], были обнаружены существенные отклонения от нее. Логарифмическая изотерма [297] формально учитывает влияние сил отталкивания между молекулами (в данном случае ионами) сорбата в коллекторе. Это обстоятельство, казалось бы, не противоречит действительному положению дел (поскольку рассматривается сорбция одноименно заряженных ионов), но оно не принимается во внимание при выводе обсуждаемой формулы [294]. Поэтому из подчинения адсорбции ионов изотерме Ланге и Бергера (фактически можно подтвердить только сам логарифмический вид зависимости) не следует с необходимостью, что эта адсорбция потенциалопределяющая.

Изотерма Ланге и Бергера строго совместима только с сокращенной формулой потенциала Нернста [1]. Уже одно это обстоятельство не позволяет считать, что данная изотерма несет в себе отличительные признаки потенциалопределяющей адсорбции, особенно в системах со «смешанным электродом», которым являются по существу все гетерополярные коллекторы.

Нужно считать малооправданным приемом представление гетерополярного коллектора в виде электрода первого рода; кроме того, неоднократно отмечалось нарушение формулы Нернста при низкой концентрации потенциалопределяющих ионов [298, с. 588]. Здесь следует отдать предпочтение полной формуле Нернста, включающей активность сорбата в твердой фазе:

$$\varphi = (\varphi_0 - \varphi_d) + \frac{RT}{zF} \ln(a/\bar{a}), \quad (4.14)$$

где φ — модуль скачка потенциала на границе раздела фаз электрод — раствор; φ_0 — стандартный потенциал (по Герцфельду — Гайсинскому [298, с. 588; 299]); φ_d — дипольная часть скачка потенциала; F — число Фарадея.

Когда рассматривается некоторый гетерополярный кристалл, первично адсорбирующий ионы раствора, одинаковые с содержащимися в твердой фазе или изоморфные им, то нет оснований полагать $\bar{a}=1$ на протяжении всей изотермы. Поскольку $\bar{a}=\bar{f}[\bar{\Pi}]$, где $[\bar{\Pi}]$ — концентрация адсорбированного компонента в поверхностном слое, то для микроконцентрационного уровня сорбата можно принимать $\bar{f}=\text{const}$ и, возможно, $\bar{f}\approx 1$. Тогда нет никаких поводов для того, чтобы считать $[\bar{\Pi}]=\text{const}$. Следовательно, величина \bar{a} переменная и поэтому должна быть сохранена в уравнении (4.14) при выводе изотермы первичной адсорбции. Такие поправки в формулу Нернста уже вводили [299].

Если потенциалопределяющий ион — гидроксил, то, пренебрегая вкладом φ_d , изотерму первичной адсорбции можно в концентрационном приближении написать так:

$$[\overline{\text{OH}}]/[\text{OH}] = k \exp \frac{(\varphi_0 - \varphi) F}{RT}, \quad (4.15)$$

где k — коэффициент размерности.

Рассмотрим два случая выполнения этого равенства:

1) величина φ мала по сравнению с φ_0 . Отсюда следует генриевское распределение ионов гидроксила:

$$[\overline{\text{OH}}]/[\text{OH}] = k \exp(\varphi_0 F/RT) = \text{const};$$

2) величина φ соизмерима с φ_0 . Отсюда следует, что величина $(\varphi_0 - \varphi)$ мала. Тогда экспоненту в урав-

нении (4.15) можно заменить в первом приближении линейной частью ряда

$$\exp \frac{(\varphi_0 - \varphi) F}{RT} \approx 1 + (\varphi_0 - \varphi) F/RT. \quad (4.16)$$

Скачок потенциала, возникающий в результате первичной адсорбции ионов гидроксила, можно линейно связать с их концентрацией в твердой фазе:

$$[\overline{\text{OH}}] = \frac{c\varphi}{Fm}. \quad (4.17)$$

Здесь m — масса сорбента в граммах при условии, что $[\overline{\text{OH}}]$ выражается в $g\text{-ион}/g$ сорбента (могут быть иные способы выражения $[\overline{\text{OH}}]$); c — емкость двойного электрического слоя.

Уравнение (4.15) с учетом соотношений (4.16) и (4.17) можно представить в виде

$$[\overline{\text{OH}}] = \frac{B^0 [\text{OH}]}{1 + B^{00} [\text{OH}]}, \quad (4.18)$$

где $B^0 = k(1 - \varphi_0 F/RT) = \text{const}$; $B^{00} = kmF^2/cRT = \text{const}$.

Эта формула лэнгмюровского вида фактически совпадает с уравнением, другим методом полученным Герчинской [300, 301] для неизменной концентрации фонового электролита.

Изотерму (4.15) можно распространить на случай произвольного гетерополярного коллектора:

$$\epsilon_n = \overline{\Pi}/\Pi = k_0 \exp(\omega^0 - k_1 \omega^{00} \overline{\Pi}), \quad (4.19)$$

где $\overline{\Pi}$ и Π — абсолютное количество (или концентрация) потенциалопределяющих ионов в фазе коллектора и в растворе; k_0 и k_1 — коэффициенты размерности. Здесь φ_0 — по Герцфельду, потенциал, соответствующий установлению равенства $\epsilon_n = k_0$.

В общих чертах изотерма (4.19) подобна так называемому вириальному уравнению [302]; кроме того, похожее соотношение может быть получено методами физической статистики, как результат аппроксимации Кирквуда — Стиллинджера [303, 304], которая служит средством обрыва бесконечной цепочки уравнений Боголюбова для систем с участием заряженных частиц [305].

Формула (4.19) неудобна в использовании, поскольку она алгебраически не разрешима относительно

$\bar{\Pi}$, но в асимптотических случаях она превращается в известные изотермы [306].

Условие $\Psi = \bar{\Pi} k_1 / c \gg \frac{RT}{z^2 F^2}$ обеспечивает выполнение логарифмической зависимости $\bar{\Pi} = (k_1 \omega^{00})^{-1} \ln \frac{\Pi}{\Pi_i}$, где Π_i — абсолютное количество (или концентрация) собственных потенциалопределяющих анионов, вычисляемое из произведения растворимости коллектора в растворе фонового электролита; противоположное условие $\Psi \ll RT/z^2 F^2$ приводит к закону Генри. В промежуточном случае оказывается удовлетворительной простая параболическая аппроксимация:

$$\bar{\Pi} \approx (q_{\Pi} \beta_{\Pi})^{-1} \Pi^{\beta_{\Pi}}, \quad (4.20)$$

где $\beta_{\Pi} < 1$ и $q_{\Pi} > 0$ — эмпирические постоянные.

Формула (4.20) для некоторых средних значений θ сопоставима с изотермой (4.18). Возможности взаимного приближения для формул этих типов известны давно [286] и обсуждены в разд. 4.5.

4.9. Обращенный закон Генри и влияние массы коллектора

В общем случае любое соотношение вида $S = S(m)$ или $\varepsilon = \varepsilon(m)$ может быть приведено к одной из известных изотерм сорбции, и наоборот. Если исходить из изотермы Ленгмюра, полагая, что в растворе с постоянными рН и ионной силой находится ионообменный коллектор, то можно получить зависимость [307]:

$$S = \frac{K(1 - \theta)[m]}{1 + K(1 - \theta)[m]},$$

где $K = \text{const}$.

Наложение условия $\theta \ll 1$ приводит к закону, который является только иным способом написания изотермы Генри:

$$S = \frac{K[m]}{1 + K[m]}, \quad (4.21)$$

или, что то же,

$$\varepsilon = K[m]. \quad (4.22)$$

В этом уравнении функция ϵ не означает ничего другого, кроме отношения поглощенной доли сорбата к оставшейся в растворе. Если K — константа Генри, то произведение $K[m]$ тоже постоянно, если постоянно $[m]$. Величину $K[m]$ целесообразно называть коэффициентом сорбции; иногда так называют функцию ϵ , но это неудачно: из уравнения (4.22) следует только то, что эти две величины в строго определенных условиях могут стать численно равными друг другу, но нет оснований утверждать, что они тождественны физически. Если выйти за пределы закона Генри, то ϵ выражается не только через K и $[m]$, но и θ , и вид этой связи зависит от сорбционной изотермы. Таким образом, впредь функцию ϵ будем называть сорбционной функцией или сорбционным отношением, отличая ее от константы Генри и коэффициента сорбции.

Из уравнения (4.22) следует признак сорбции в области Генри, легко проверяемый графически и расчетно:

$$\partial \ln \epsilon / \partial \ln [m] = 1.$$

Эту же зависимость можно получить и из более общей модели — пуассоновской [280]. Вернемся к уравнению (4.5):

$$\epsilon = \exp(f'm) - 1.$$

Если θ незначительно, то «вакантная» масса сорбента практически равна всей массе, находящейся в системе. В приближении $\exp(f'm) \approx 1 + f'm$ можно получить зависимость:

$$\ln \epsilon \approx \ln(1 + f'm - 1) = \ln f' + \ln m,$$

следовательно, $\partial \ln \epsilon / \partial \ln m = 1$, что уже и было получено выше.

Иногда в литературе можно встретить пропорциональное сопоставление величин

$$S \sim [m]. \quad (4.23)$$

При этом выдвигается такой критерий: если линейность этой зависимости соблюдается, то система сорбционно однородна; изменение же производной $\partial S / \partial m$ (обычно уменьшение) должно свидетельствовать о нарушении сорбционной однородности (неоднородность, обнаруженную на микроконцентрационном уровне,

следует приписывать сорбату). Из сопоставления уравнений (4.21) и (4.22), тождественных закону Генри, с линеаризацией (4.23) можно сделать единственный вывод: линейная связь S с $[m]$ может следовать из изотермы Генри только приблизительно, причем тем точнее, чем лучше выполняется неравенство

$$K[m] \ll 1. \quad (4.24)$$

Кроме того, возможно выделение и других участков изменения степени сорбции S , на которых допустимо ограниченное интерполирование типа (4.23), но в общем случае связь $S=S(m)$ нелинейна, и искривление ее есть чисто математическое следствие, наблюдающееся всегда, безотносительно к состоянию сорбата.

4.10. Уравнение Курбатовых [163]

Изучая влияние массы оксигидрата железа на степень сорбции микроколичеств бария, Курбатовы и Фу Чан-ю предложили уравнение

$$S = \alpha_k [m]^{\beta_k}, \quad (4.25)$$

где (в наших обозначениях) α_k и β_k — постоянные. В основе вывода этого соотношения лежит допущение

$$dS \sim d[m]. \quad (4.26)$$

Экспериментальные данные внешне описываются уравнением (4.25), но по мере возрастания S наблюдается отклонение от предложенной закономерности. Похожее уравнение предложено Джеревини и Сомиглиана [160], изучавшими сорбционную способность гидратированной двуокиси марганца, а также использовалось и другими авторами [153].

Сравнивая вывод Курбатовых со следствиями изотермы Генри (4.21) и (4.22), можно убедиться, что соответствие (4.26) имеет смысл только при условии (4.24). Ограниченность уравнения (4.25) очевидна. Оно, по-видимому, может выступать в качестве интерполяционного приближения изотермы (4.21), но при описании однородных систем в этом приеме нет необходимости.

Все случаи нарушения линейности в связях (4.23) и (4.25), как правило, возникают не потому, что начинает выявляться сорбционная неоднородность, а пото-

му, что превышаются условия удовлетворительной интерполяции. Поэтому пользоваться этими соотношениями для анализа сорбционной неоднородности, в частности для изучения состояния микрокомпонентов в растворе, не следует.

4.11. Роль концентрации ионов водорода. Следствия оксикислотной модели

Изотерма [308]

$$S = 0,5 + 0,5 \operatorname{th} 1,15z (\text{pH} - \text{pH}^*), \quad (4.27)$$

где $-\text{pH}^* = -\text{pH} (S=0,5) = \lg [\kappa \bar{a}_{\text{H}} ([m]f_{\text{M}}/\bar{f}_{\text{M}})^{1/2}]$ следует из формулы (4.1) без каких-либо дополнительных условий. Нередко встречается в радиохимической литературе [174, 308, 309] и тождественная этому выражению формула

$$\lg \varepsilon = z (\text{pH} - \text{pH}^*). \quad (4.28)$$

Изотерма (4.27) расположена между двумя асимптотами: $S=0$ и $S=1$ в соответствии с физическим смыслом функции S . Точка $S=0,5$ совпадает с точкой перегиба графика и приходится на значение $\text{pH}=\text{pH}^*$. Таким образом, производная $\partial S/\partial \text{pH}$ в этой точке не зависит от свойств сорбента:

$$\partial S/\partial \text{pH} \approx 0,58z,$$

но само положение точки перегиба на оси pH однозначно связано с κ , как это следует из выражения для pH^* . Поэтому различная ориентация изотерм $S-\text{pH}$ для разных микрокомпонентов относительно изоэлектрической точки осадка еще не свидетельствует о различном механизме сорбции этих ионов: расположение «скачка» изотермы в любой точке оси pH не противоречит оксикислотной модели и формуле (4.27).

В окрестности точки $S=0,5$ график $S-\text{pH}$ практически линеен, что согласуется с возможностью следующей аппроксимации:

$$\operatorname{th} 1,15z (\text{pH} - \text{pH}^*) \approx 1,15z (\text{pH} - \text{pH}^*). \quad (4.29)$$

Из условия сходимости ряда следует, что $1,15z |\text{pH} - \text{pH}^*| < \pi/2$, т. е. линеаризация вида

$$S \approx \alpha_0 \pm \beta_0 \text{pH} \quad (4.30)$$

допустима в интервале 1,5—2 единиц pH , что и обнаружено на опыте [273, 274].

Практически интервал линеаризации может быть и шире. Например, в интервале $0,2 < S < 0,8$, обычном для подобных сорбционных исследований, интегральная квадратичная аппроксимация $\ln \epsilon \approx c'_0 + c'_1 S$ дает возможность выразить коэффициенты c'_0 и c'_1 и приводит к формуле [310]:

$$\ln \frac{S}{1-S} = \ln \epsilon \approx 3\Delta^{-2} [1 - (\Delta^{-1} - \Delta) \operatorname{Arth} \Delta] (2S - 1),$$

где $\Delta = 2\delta$ — величина интервала:

$$S = \begin{cases} 0,5 + \delta & \text{для } S > 0,5; \\ 0,5 - \delta & \text{для } S < 0,5. \end{cases}$$

Отсюда следует формула: $\lg [S/(1-S)] \approx 0,94330 (2S - 1)$, пользуясь которой, можно установить наилучшие коэффициенты уравнения (4.30): $\alpha_0 = 0,50000 \mp 0,53005 \text{ рН}^*$; $\beta_0 = \pm 0,53005$ з. Если в системе общее количество сорбата M_0 постоянно и изменяется только рН, то зависимость поглощенного количества микрокомпонента от рН формально того же вида, что и (4.27). Следовательно, имея в виду, что $S = \bar{M}/M_0$, уравнение

$$\bar{M} = \alpha_1 + \beta_1 \text{ рН}, \quad (4.31)$$

которое предложили Ю. В. Морачевский и А. И. Новиков как аналогичное изотермам Ланге — Бергера и Гапона [294, 311, 312], всегда можно свести к приближению (4.30) и затем к (4.27).

В радиохимии используют еще и другую формулу, связывающую величины S и рН:

$$\lg S = \alpha' \pm \beta' \text{ рН}. \quad (4.32)$$

Вид этой зависимости установлен в опытах Б. А. Никитина и В. М. Вдовенко, изучавших адсорбцию радия на стекле [313]. Позже В. М. Вдовенко и А. Г. Самойлович [314] предложили вывод этой формулы, основываясь на электрохимических представлениях о двойном электрическом слое, возникающем на границе раздела фаз стекло — раствор. Если стекло представить в качестве H^+ -катионита [315], то изотерму (4.32), которая в каждом случае справедлива только в огра-

ниченном интервале S , также можно свести к закону действующих масс. Если степень сорбции очень мала ($S \ll 1$), то зависимость (4.32) прямо следует из формулы (4.28). Но в действительности изотерма (4.32) обнаруживала линейность в более широком интервале S и использовалась в работах И. Е. Старика с сотрудниками [193, с. 220] без каких-либо оговорок и ограничений. Зависимость вида (4.32) для произвольно расположенного интервала $\Delta = S_2 - S_1$ всегда можно получить, отыскивая наилучшие коэффициенты аппроксимации $f(S) = \ln \epsilon \approx c_0'' + c_1'' \ln S$. По-видимому, в действительности нет систем с оксигидратами, полностью удовлетворяющих условиям вывода изотерм (4.27) и (4.28). Наиболее типичное отклонение, которое опытно легко устанавливается, — снижение теоретического заряда z на одну-две единицы [165, 308], что, впрочем, не сказывается на общем характере закономерности $S - pH$ или $\lg \epsilon - pH$. Физико-химические причины этих отклонений будут обсуждены позже, но даже для теоретически однородных систем очевидны следующие заключения:

1. Использование соотношений (4.27) и (4.28), являющихся точными следствиями закона действующих масс («точными» в смысле $1 - \theta \approx 1$), делает излишним применение закономерностей (4.30) и (4.32) в описательных целях и тем более для анализа сорбционной неоднородности (например, анализа состояния микрокомпонентов в растворе).

2. Сам факт линейаризации опытных данных в координатах $\lg S - pH$ нельзя считать достаточным признаком ионной однородности сорбата.

3. Зачастую единственной причиной искривления изотерм (4.30) и (4.32) может быть нарушение условий удовлетворительной аппроксимации, т. е. сопоставление переменных на таком отрезке, где хорошего спрямления и не должно быть по формально-математическим причинам.

4.12. Оксикислотная модель и теория Ратнера

Закономерности вторичной адсорбции радиоактивных микрокомпонентов полярными кристаллами, предложенные в 1936 г. А. П. Ратнером [1], теоретиче-

ски анализировались мало и в сущности всесторонне не проверены на опыте. Эти соотношения прочно вошли во всю основную отечественную радиохимическую литературу, но, тем не менее, теории Ратнера присущи некоторые недостатки, которые, впрочем, можно преодолеть и без усложнения физико-химической модели сорбционной системы [306, 316].

Будем исходить из того, что обменный оксикислотный механизм сорбции ионной примеси осадками оксигидратов согласуется с химией оксигидратов и современными теориями амфотерности. Учтем также, что существует опыт распространения адсорбционной теории Фервея — Кольтгофа — Ратнера на системы с оксигидратами [176], хотя закономерности вторичной адсорбции первоначально были даны для систем с гетерополярными ионными кристаллами. Этот шаг не вызывает принципиальных возражений хотя бы потому, что кислотная диссоциация координированной аквогруппы или даже гидроксильной группы равноценна потенциалопределяющей адсорбции гидроксила. Но тогда необходимо сделать вывод, что и соответствующие формулы, учитывающие влияние одних и тех же факторов, должны быть равнозначными. В действительности же из оксикислотной модели следует изотерма (4.28), а теория Ратнера приводит к формуле вида

$$\epsilon^{1/2} = a_p + b_p \text{pH}, \quad (4.33)$$

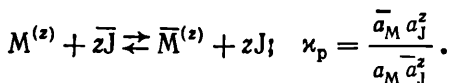
где a_p и b_p — постоянные.

Очевидно, что эти закономерности не могут быть преобразованы одна в другую алгебраическим способом, хотя их тождественность должна следовать из равноценности сорбционных механизмов — ионообменного и ратнеровского. Можно показать, что это противоречие возникло вследствие ограниченности формулы Ланге и Бергера, которая была использована А. П. Ратнером в его теории.

Выведем новую формулу, связывающую ϵ с концентрацией произвольных потенциалопределяющих ионов, так же как это сделал А. П. Ратнер [1], но в основу вывода положим не изотерму Ланге и Бергера, а вириальную формулу.

4.13. Новая изотерма вторичной адсорбции

Будем придерживаться следующих условий: сорбционное взаимодействие рассматриваем в концентрационном приближении, емкость двойного электрического слоя считаем постоянной (при постоянной и значительной ионной силе раствора); первичную потенциалопределяющую обкладку представляем составленной из собственных сверхстехиометрических анионов и пренебрегаем дипольной частью скачка потенциала. Примем для определенности, что электролитический фон создан солью типа 1,1, изменение концентрации потенциалопределяющих анионов в растворе незначительно и ионная сила остается практически постоянной. Если потенциалопределяющие анионы входят в состав электролита, имеющего общий катион с фоновым, вторичная обкладка двойного слоя ионнооднородна и концентрация катионов, способных обмениваться, в соответствии с принятой моделью определяется изотермой первичной адсорбции. Включение некоторого катиона-микрокомпонента с зарядом z во вторичную обкладку происходит по закону действующих масс:



Здесь J — символ однозарядного обменивающегося иона, входящего во вторичную обкладку; κ_p — термодинамическая константа обмена.

В общем случае вторичная обкладка не плоская, поэтому вероятность обмена ионов, образующих ее, на ионы раствора зависит от того, в какой части двойного слоя этот обмен происходит. Таким образом, вместо одной ионообменной константы κ_p , характеризующей гельмгольцевскую модель, приходится рассматривать зависимость этой константы от изменяющегося потенциала диффузной части двойного электрического слоя. Эту зависимость (распределение) можно задать некоторым множеством обменных констант: κ'_{p1} , κ'_{p2} , ..., κ'_{pq} . Вследствие того, что распределение микрокомпонента в макрофизическом смысле практически не изменяет обменных свойств обеих фаз, можно напи-

сать выражение для вторичной адсорбции микрокомпонента-катиона в плотном слое:

$$\kappa_k = \left(\frac{\kappa_{pj} \bar{f}_M \bar{f}_J^2 \Delta v}{\bar{f}_M a_J^2 v} \right)^{1/2} = \frac{\varepsilon^{1/2}}{[\bar{J}]} = \text{const.} \quad (4.34)$$

Здесь Δv — объем внешней обкладки двойного слоя.

С учетом диффузной части

$$\kappa'_k = \left(\frac{\kappa_{pg} (1 + \psi) \bar{f}_M \bar{f}_{Jg}^2 \Delta v}{\bar{f}_{Mg} a_J^2 v} \right)^{1/2} = \frac{\varepsilon^{1/2}}{[\bar{J}_g]},$$

где $\psi = \sum_j \left[\left(\frac{\kappa_{pj}}{\kappa_{pg}} \right) \left(\frac{\bar{a}_{Jj}}{\bar{a}_{Jg}} \right)^2 \left(\frac{\bar{f}_{Mg}}{\bar{f}_{Mj}} \right) \right]$ и индекс «г» отно-

сится к гельмгольцевскому слою. При постоянной ионной силе раствора и $\bar{a}_M \ll \bar{a}_J$ $\psi = \text{const}$; следовательно, $\kappa'_k = \text{const}$.

Соотношение (4.34), как было показано А. П. Ратнером [1], сохраняет тот же вид и в случае неоднородного по составу, но постоянного по общей концентрации солевого фона.

При обработке экспериментальных данных по формуле Ратнера на графике часто обнаруживается характерный излом, который принято объяснять статистическими причинами, связанными с близостью изоэлектрической точки [1, 317], но причину этого излома логично прежде всего искать в нарушении условий, положенных в основу вывода.

Можно по крайней мере двояким способом объяснить это явление, не привлекая статистические соображения о флуктуациях локальных зарядов поверхности коллектора, т. е. оставаясь в рамках сорбционной однородности.

1. А. П. Ратнер, оценивая влияние концентрации собственных ионов на адсорбцию микрокомпонента, подтверждает выводы опытными данными, взятыми из работ [318—320]. Но ни в ключевых статьях А. П. Ратнера [1, 317], ни в более поздних изложениях его теории [321, с. 79; 322, с. 103] не указано, что у цитированных авторов в эксперименте последовательно использованы два электролита с разноименно заряженными собственными ионами. Таким образом, графические связи коэффициента распределения ThV

поочередно с концентрацией добавляемых иодат (иодид)-ионов и катионов серебра (таллия), как это сделано, например, в оригинале [318], естественно, следует считать независимыми иллюстрациями (у Фаянса они даны на одном рисунке, очевидно, с целью большей наглядности). Концентрацию потенциалопределяющих анионов можно сделать общим аргументом (чтобы изобразить обе зависимости в одной системе координат) только в том случае, если привлечь понятие произведения растворимости коллектора, например $L=[Ag^+][JO_3^-]$. Тогда до точки излома на изотерме (при использовании формулы Ратнера) выполняется соотношение

$$\epsilon^{1/2} = \beta_p^{(1)} - \gamma_p^{(1)} \lg [Ag^+] = (\beta_p^{(1)} - \gamma_p^{(1)} \lg L) + \gamma_p^{(1)} \lg [JO_3^-], \quad (4.35)$$

а после излома

$$\epsilon^{1/2} = \beta_p^{(2)} + \gamma_p^{(2)} \lg [JO_3^-]. \quad (4.36)$$

Очевидно, что формулы (4.35) и (4.36) не тождественны: из неравенства $\beta_p^{(1)} - \gamma_p^{(1)} \lg L \neq \beta_p^{(2)}$ следует, что эти изотермы нельзя считать линейным продолжением одна другой. На месте их соединения с большой вероятностью может возникнуть сдвиг или излом, не нуждающийся в силу своей тривиальности в привлечении каких-либо дополнительных соображений для объяснения.

2. В более поздней работе А. П. Ратнер и Т. В. Кантор [317] исследовали адсорбцию микроколичеств ионов $^{228}\text{Ac}^{3+}$ с осадком сульфата бария. Авторы также обнаружили отклонение от линейности на изотермах, хотя не было никакой смены электролита с собственным ионом: адсорбцию изучали в зависимости от переменной концентрации вводимых в раствор сульфат-ионов.

Если отказаться от связи излома со статистическими флуктуациями среднего положительного заряда поверхности, то нужно признать, что и первый способ нашего объяснения для этого случая не годится: ведь здесь не использовали второй электролит с собственным ионом. Остается допустить, что отклонение вызвано неправомочным распространением формулы

$$\epsilon^{1/2} = \beta_p \pm \gamma_p \lg \Pi \quad (4.37)$$

на такое состояние системы, которое на самом деле должно описываться, например, соотношением

$$\lg \varepsilon = B \pm \zeta \lg \Pi. \quad (4.38)$$

Расчеты показывают, что этот вывод физически состоятелен [306]. Если опытные данные описываются изотермой (4.38), то одновременное и удовлетворительное подчинение их формуле (4.37) может быть отмечено только в ограниченных пределах линейности эмпирической связи $\lg \varepsilon$ и $\varepsilon^{1/2}$. При расширении диапазона изменения ε в координатах Ратнера должно обнаруживаться отклонение от прямолинейности. Это можно показать, руководствуясь «функциональной зависимостью функций». Запишем очевидное тождество:

$$\varepsilon^{1/2} = \exp(z^{-1} \cdot 2,3 \lg \varepsilon). \quad (4.39)$$

Из подчинения системы уравнению (4.38) следует, что вид закономерностей $\varepsilon^{1/2} = F(\lg \varepsilon)$ и $\varepsilon^{1/2} = F(\lg \Pi)$ должен быть одинаков, поскольку выполняется соотношение

$$\varepsilon^{1/2} = \exp\left[\frac{2,3}{z}(B + \zeta \lg \Pi)\right], \quad (4.40)$$

которое можно получить, связав формулы (4.39) и (4.38). Иными словами, наблюдаемое искривление возникает вследствие «насильной» линеаризации зависимости $\varepsilon^{1/2} - \lg \Pi$, в то время как она в действительности — по уравнению (4.40) — экспоненциальная. Если это так, то формула (4.40) или ее логарифмический вариант (4.38) должны лучше описывать экспериментальные данные, чем формула Ратнера, что и показано в работе [306]. Таким образом, и в случае применения только одного электролита с собственным ионом излом на графике формулы Ратнера излишне объяснять близостью изоэлектрической точки, поскольку он скорее следует из преувеличения сферы теоретической выполнимости самой изотермы.

Из формул (4.19) и (4.34) получается изотерма, связывающая сорбционное отношение микроколичества катионов с концентрацией собственных анионов:

$$\varepsilon^{1/2} = k_0 \Pi \kappa_{\kappa} \exp\left(\omega^0 - \frac{k_1 \omega^{00}}{\kappa_{\kappa}} \varepsilon^{1/2}\right). \quad (4.41)$$

Показано [306], что данные работы [323, с. 91] подчиняются этой изотерме, но это чуть ли не единственный случай при описании традиционного материала [1, 317—320]. В то же время соотношение (4.38) в корреляционном смысле лучше формулы Ратнера. По-видимому, изотерма (4.38) представляет собой не столько результат параболического приближения (4.20), сколько самостоятельное соотношение, выполняющееся в собственном смысле. Этот случай формально подобен обоснованию изотермы Фрейндлиха, которая, с одной стороны, всегда может выступать приближением формулы Ленгмюра на среднем уровне заполнения сорбента, что не имеет особого значения, а с другой стороны, в широком диапазоне θ применяется при описании систем, в которых сорбент обладает энергетически неоднородными центрами.

4.14. Конкурентные изотермы

Не существуют системы с участием свежееобразованных оксигидратных осадков, в которых не было бы электролитического фона. Катионы солей фона распределяются между коллектором и раствором и, возможно, замещают те же отрицательные вакансии матрицы, что и катионы микрокомпонента. Из ленгмюровской модели многокомпонентного газа ясно, что с ростом концентрации «конкурента» степень сорбции микропримеси падает. Возможен и другой вид конкуренции, когда какой-либо комплексообразующий агент (например, комплексон) конкурирует с коллектором из-за микрокомпонента. В этом случае качественный характер зависимости тот же. Как правило, известно лишь общее содержание конкурента в системе и неизвестна степень его сорбции или закомплексованность микрокомпонента, но и в этом случае можно предложить конкурентные изотермы, параметры которых имеют физический смысл. Сдвиг равновесия в таких системах возникает при достаточно высокой концентрации конкурирующего вещества, что дает право считать поглощенное количество конкурента постоянным и малым по сравнению с несорбированным. Точно так же можно считать, что в присутствии сильно комплексообразующих веществ практически весь микрокомпонент, находящийся в растворе, связан в комплексное соединение. Эти положе-

ния следуют из изотермы (4.3) при условии, что $a_H = \text{const}$:

$$\lg \varepsilon = \lg \{K_A [m]^{1-\zeta}\} - \zeta \lg \left(\frac{A-G}{G} \right);$$

$$\lg \varepsilon = \lg \{K_K g^{-1} [m]^{1-n}\} - n \lg A,$$

где $K_A = \kappa_{1,2}^2 (f_M/\bar{f}_M) (\bar{f}_A/f_A)^\zeta$; $\kappa_{1,2}$ — термодинамическая константа обмена ионов микрокомпонента (заряд z_1) на ионы конкурента (индекс «к», заряд z_2);

$\zeta = z_1/z_2$; $A = \frac{A_p + \bar{A}}{m}$; A_p и \bar{A} — абсолютные количества

ионов конкурента в жидкой и твердой фазах; $G = \frac{\bar{A}}{m}$;

$K_K = \kappa^2 \bar{a}_H^{z_1} / \bar{f}_M a_H^{z_2}$ [см. (4.1)]; g — концентрационная константа образования, соответствующая реакции



где \widehat{M} — несорбирующееся комплексное соединение; n — стехиометрический коэффициент; величина A в случае конкуренции с участием комплексного соединения равняется общему количеству этого вещества в системе, поделенному на m .

В области высокой концентрации конкурирующих ионов и высокой комплексованности микрокомпонента при условии, что $[m]A \gg M$, конкурентные изотермы значительно упрощаются:

$$\lg \varepsilon = B_A - \zeta \lg A; \quad (4.42)$$

$$\lg \varepsilon = B_K - n \lg A, \quad (4.43)$$

где B_A и B_K — постоянные.

В экспериментах по десорбции микроколичеств ионов Sr^{2+} в системах с участием гидратированной двуокиси марганца и оксигидрата железа показано [308], что параметры ζ и n сохраняют физический смысл: $\zeta \approx 1$ в случае ионов-аналогов (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}), $n \approx 1$ в системах с участием ЭДТА, что согласуется со стехиометрией образования трилонатов.

Своеобразная конкуренция замечена при соосаждении оксигидрата железа со Sr^{2+} в присутствии макроколичеств магния в условиях образования его гидроксида [308]. Если бы гидроокись магния составляла

самостоятельную фазу, то было бы трудно ожидать десорбцию в такой системе. Сама гидроокись магния в аналогичных условиях не сорбирует ионы стронция, поэтому десорбирующий эффект следует приписать ее взаимодействию с оксигидратом железа [82, 83]. Так как вполне возможно, что при соосаждении оксигидрата железа с гидроокисью магния образуются рентгеноаморфные (в первый момент) соединения типа ферритов или двойных оксигидратов и на это расходуются гидроксильные группы, то десорбция микрокомпонента свидетельствует о том, что ионы Sr^{2+} занимают те же сорбционные центры, что и магний, т. е. сорбционные свойства оксигидрата железа по отношению к $^{89,90}\text{Sr}^{2+}$ должны быть связаны со способностью этого соединения проявлять — особенно в щелочной среде — известные кислотные свойства.

Если в конкурентном равновесии участвуют ионы разных зарядов, то это должно отразиться на модуле углового коэффициента изотермы (4.42). Если ион микрокомпонента двухзаряден (Sr^{2+} , Ba^{2+}), то трудно ожидать, что конкурирующие ионы, имеющие заряд больше двух, будут заметно десорбировать. Действительно, катионные оксигидратные коллекторы «работают» в нейтрально-щелочных средах, а трех-четырёхзарядные катионы, как правило, в этих условиях сильно гидролизуются или сами образуют осадок. Поэтому в литературе упоминается практически только один вариант конкурентных равновесий при $\zeta \neq 1$ — десорбирующее действие электролита-коагулянта. Вытеснение двухзарядного микрокомпонента однозарядным конкурирующим ионом обнаруживается только при очень высокой концентрации последнего. В связи с этим должно быть учтено влияние ионной силы раствора, так как коэффициенты активности разнозарядных ионов по-разному зависят от этой величины.

Джеревини и Сомиглиана [160] приводят данные по сорбции микроколичества цезия двуокисью марганца в присутствии макроколичества нитрата стронция. Найдено, что значение ζ близко к 0,5 [308], что соответствует действительному отношению зарядов в этой системе. Десорбция в системе оксигидрат железа — ^{60}Co — NH_4Cl [188] может быть сведена только к влиянию ионной силы раствора, и допущение десорбирующего действия анионов оказывается излишним. Если

сделать в соответствии с обменной изотермой поправку на изменение ионной силы раствора, то конкурентное уравнение выглядит следующим образом [324]:

$$\lg \varepsilon/f_M = B_0 - z \lg a_{\text{NH}_4^+},$$

где $B_0 = \kappa_0 [m]^{1/2} / (\bar{f}_M^{1/z} \bar{a}_{\text{NH}_4^+}) \approx \text{const.}$

Расчет показал, что величина $\lg \varepsilon/f_M$ остается неизменной, несмотря на то, что концентрация хлорида аммония изменяется в 8 раз: $0,913 \pm 0,026$. Следовательно, допущение обменной реакции несостоятельно, и десорбция в этой системе должна описываться другим уравнением:

$$\lg \varepsilon/f_M = \text{const} \quad (4.44)$$

при $\text{pH} = \text{const}$. Анализ данных Курбатовых на основании закона действующих масс позволил объяснить и причину линейности в варианте выравнивания, принятого самими авторами для подтверждения гипотезы о десорбирующем влиянии анионов. Причина этой кажущейся десорбции кроется в том, что существует практически хорошо выполняющаяся интерполяционная зависимость [324]:

$$-\lg f_M = \bar{b}_0 + \bar{b} \lg A_{1,1} \quad (4.45)$$

где \bar{b}_0 и \bar{b} — постоянные; $A_{1,1}$ — молярность электролита типа 1,1. Если скомбинировать это соотношение с (4.44), то получится уравнение, линейно связывающее логарифмы сорбционного отношения катиона-микрокомпонента и молярности электролита 1,1 в растворе:

$$\lg \varepsilon = b'_0 - \bar{b} \lg A_{1,1}, \quad (4.46)$$

где $b'_0 = B'_0 - \bar{b}_0 = \text{const}$. Например, в соответствии с данными Курбатовых для $v = 120$ и 60 мл модуль углового коэффициента равен $|\partial \ln \varepsilon / \partial \ln A_{1,1}| = 0,26$. С другой стороны, коэффициент \bar{b} в уравнении (4.45) для интервала $[-2; -1]$ равен $0,25$, что по модулю совпадает со значением $0,26$. Таким образом, в опытах Курбатовых при проверке гипотезы о десорбирующем влиянии анионов коагулянта на распределение ^{60}Co в действительности выполнялось уравнение (4.46), что

было принято авторами за следствие обменной изотермы. Удовлетворительное описание систем с конкуренцией можно получить и с помощью полулогарифмической изотермы [324].

4.15. Однородные системы. Выводы

Каждая теория амфотерности влечет за собой соответствующую теорию сорбции, если считать, что перед растворением оксигидратного осадка обязательно сорбируется растворяющий электролит. Гидроксокомплексная теория амфотерности дает наиболее общие и непротиворечивые представления о сорбционной способности оксигидратов. Статика этого взаимодействия основывается на законе действующих масс. При этом формально безразлична модель сорбента в пределах пептизационной, оксикислотной или гидроксокомплексной теорий амфотерности. Представления о «первичной» и «вторичной» сорбции, учитывающие оляционные и оксоляционные процессы, что согласуется с координационным соосаждением (А. И. Новиков), также приводят к обобщенному выражению закона действующих масс. Таким образом, статику сорбции катионной примеси осадком оксигидрата условно можно развивать из оксикислотной модели коллектора, сорбционными центрами которого являются протонотщепляющие группы. Выполнение количественных следствий этой модели само по себе не может однозначно указывать ни на детали сорбционного механизма, ни на топографию сорбции (адсорбцию или абсорбцию). Статические сорбционные уравнения в равной степени могут быть приложимы ко всем неальтернативным процессам.

Зависимость $\partial \lg \bar{M} / \partial \lg M = 1$ следует из ионообменной оксикислотной модели даже при условии, что сорбция микрокомпонента поверхностна и не регулируется закономерностями изоморфизма. Поэтому из правила Коренмана в общем случае не следуют арбитражные признаки, на основании которых можно было бы различить адсорбционное и объемное (изоморфное) соосаждение.

Однородная оксикислотная модель, однозначно соответствующая объемной ленгмюровской модели, при

всех физических модифицирующих воздействиях (кипение, замораживание и оттаивание, апплицирование, старение и т. д.) позволяет отдельно оценивать влияние на сорбционное равновесие как емкости сорбента, так и параметра сродства, линейно связанного с обменной константой.

Изотерма Ланге и Бергера не может служить уравнением, описывающим только потенциалопределяющую сорбцию, и ее выполнение однозначно не раскрывает сорбционного механизма. Эта изотерма ограничена, поскольку из нее не следует закон Генри, выполнение которого в большинстве систем с участием микрокомпонентов подтверждено экспериментально. Лучше использовать в качестве изотермы потенциалопределяющей сорбции вириальную формулу, которая совместима с полной формулой потенциала Нернста. Аппроксимациями этой формулы в зависимости от степени заполнения емкости коллектора являются изотермы Генри, Ленгмюра (возможно параболическое приближение) и логарифмическая изотерма.

Для однородных сорбционных систем сорбционное отношение ϵ и содержание массы сорбента связаны таким образом, что $\partial \lg \epsilon / \partial \lg [m] = 1$. \checkmark Это соотношение можно получить как из оксикислотной, так и из статистической (пуассоновской) модели.

Линейные связи типа $S \sim [m]$ и $\lg S \sim \lg [m]$ (Курбатовы, Джеревини и др.) в действительности лишены информационной ценности и могут выступать лишь как ограниченные интерполяционные соотношения, приближенно сводимые к одному из выражений закона Генри.

Из оксикислотной модели следуют также изотермы, связывающие сорбционное отношение микрокомпонента ϵ и степень его сорбции S с рН раствора, причем линейные соотношения вида $S \sim \text{pH}$ (Ю. В. Морачевский и А. И. Новиков; Ланге и Бергер; Е. Н. Гапон), а также $\lg S \sim \text{pH}$ (Б. А. Никитин; В. М. Вдовенко, А. Г. Самойлович; И. Е. Старик) получаются в результате аппроксимаций этих изотерм. Нарушение подобных линеаризаций, обнаруживаемое на опыте, не должно считаться признаком изменения физико-химического состояния микрокомпонентов в растворе, поскольку чаще это нарушение связано с превышением формально математических условий, обеспечивающих

удовлетворительность аппроксимаций вида $S \sim pH$ или $\lg S \sim pH$.

Представления Ратнера о вторичной адсорбции микрокомпонентов гетерополярными кристаллами можно распространить и на системы с участием оксигидратов. При этом сама теория Ратнера может быть улучшена включением более общей изотермы потенциалопределяющей сорбции, сводимой к формуле Герцфельда — Гайсинского. Изломы на графиках Ратнера, которые обычно связывают со статистическими флуктуациями среднего заряда поверхности коллектора, можно объяснить неправомерным использованием сокращенной формулы потенциала. Вывод изотермы вторичной сорбции по схеме Ратнера с использованием несокращенной формулы Нернста дает новые соотношения, которые, как правило, лучше описывают традиционный материал по сорбции микрокомпонентов гетерополярными кристаллами и совпадают со следствиями оксикислотной модели. Этим подтверждается статическая равноценность обменного и электрохимического («первично-вторичного») механизмов.

Из оксикислотной модели следуют также конкурентные изотермы, описывающие влияние ионов-аналогов, ионов фонового электролита и комплексных соединений в системах с оксигидратами. Возможно описание и более сложных случаев конкуренции, например соосаждения микроколичеств ионов стронция с оксигидратом железа при полном и частичном сопутствующем осаждении гидроокиси магния.

Выводы Курбатовых о влиянии анионов фонового электролита на сорбцию катионов оксигидратами следует пересмотреть. Используя конкурентную изотерму, можно дать новую интерпретацию этого явления, основанную на учете изменения ионной силы раствора.

5.1. Классификация отклонений от закона Генри

Сорбционные системы с оксигидратами, как правило, неоднородны. В общем случае причины отклонений от оксикислотной модели кроются в сорбционной неоднородности как сорбента, так и сорбата. Неоднородность сорбента изучается давно и пристально; она заключается прежде всего в фрейндлиховском отклонении от модели Ленгмюра. Кроме того, существует еще ряд характерных нарушений ионообменных закономерностей, которые внешне находятся в противоречии с формулой закона действующих масс. Это противоречие можно устранить, правильно объяснив причину каждого типа отклонения, но это допустимо делать только тогда, когда известны признаки однородной системы и имеется классификация аномалий.

Если сорбат находится на уровне примеси, то сорбент чаще всего поглощает в соответствии с законом Генри, и тогда в чистом виде можно изучить вклад сорбата в сорбционную неоднородность. В этом смысле закон Генри во всех последующих рассмотрениях будет играть особую — арбитражную — роль.

Общая теория неоднородного сорбента с жесткой структурой достаточно развита, но, тем не менее, сорбирующие свойства оксигидратных осадков по отношению к ионам электролитов изучены еще весьма слабо. Эти коллекторы разнообразны по своим особенностям, но в качестве типичных объектов по-прежнему могут служить оксигидрат железа и гидратированная (активная) двуокись марганца. Последнее вещество является уникальным носителем неоднородности, связанной с особенностью химического состава сорбента.

Неоднородность сорбента или сорбата зависит от частных количественных особенностей сорбционной си-

стемы. Но если можно перечислить требования, определяющие понятие однородной системы, то признаки неоднородности в каждом отдельном случае нужно анализировать конкретно.

Можно получить довольно содержательную классификацию причин сорбционной неоднородности, сравнивая только виды нарушений закона Генри. Рассмотрим сорбционную систему раствор микрокомпонента — сорбент с однородным сорбатом, представленным одинаковыми частицами, и постоянной массой сорбента. Считаем, что сорбционное взаимодействие подчиняется формуле Ленгмюра, а дополнительная связь

$$a^{\text{л}} = a^{\text{л}}(\theta) \quad (5.1)$$

дает возможность перейти практически ко всем известным сорбционным изотермам. Преобразуем изотерму Ленгмюра следующим образом:

$$\bar{M}/M = \varepsilon = (1 - \theta) a^{\text{л}} \Gamma_{\infty} [m].$$

Это соотношение включает все параметры сорбционной системы, достаточные для описания ее статики (температура и диэлектрическая проницаемость среды входят в величину $a^{\text{л}}$). Следовательно, любое отклонение от идеальной изотермы должно быть связано по крайней мере с одним из параметров: θ , $a^{\text{л}}$, Γ_{∞} , $[m]$:

$$\pi_{\text{Г}} = \frac{\partial \ln \bar{M}}{\partial \ln M} = 1 + \frac{\partial \ln (1 - \theta)}{\partial \ln M} + \frac{\partial \ln a^{\text{л}}}{\partial \ln M} + \frac{\partial \ln \Gamma_{\infty}}{\partial \ln M} + \frac{\partial \ln [m]}{\partial \ln M}. \quad (5.2)$$

Обозначив $P_1 = \partial \ln (1 - \theta) / \partial \ln M$; $P_2 = \partial \ln a^{\text{л}} / \partial \ln M$; $P_3 = \partial \ln \Gamma_{\infty} / \partial \ln M$; $P_4 = \partial \ln [m] / \partial \ln M$, заметим, что если $\sum P_i = 0$, то $\pi_{\text{Г}} = 1$, что означает выполнение изотермы Генри.

Если сорбент и сорбат находятся в таких соотношениях, когда многослойной сорбции еще нет, то $P_3 = 0$. Здесь также следует исключить возможность снятия условия $\Gamma_{\infty} \neq f(T)$, так как в основном такие системы изучаются при комнатной температуре.

Если ограничить систему микроконцентрациями сорбата, то справедливо соотношение

$$1 - \theta \approx 1. \quad (5.3)$$

Так как с ростом M , очевидно, возрастает θ , то логарифмическая изотерма $\lg \bar{M} - \lg M$ не строго линейна в той области, где выполнение соотношения (5.3) станет неудовлетворительным. Угловым коэффициентом такой изотермы меньше единицы. По сути своей это случай, имеющий тавтологическую формулировку: изотерма Генри перестает выполняться тогда, когда снимается само условие ее выполнения. Зависимость (5.3) может служить мерой «микрокомпонентности» системы, т. е. если θ мала настолько, что ее пренебрежением не вызывается систематическая погрешность, и существует некоторая величина θ_1 , превышение которой статистически достоверно, то концентрацию сорбата M_{01} , соответствующую θ_1 , можно считать верхней границей закона Генри. Нижняя концентрационная граница определяется статистическими флуктуациями и принимается по данным работ [325, 326] $[M_{02}] = 10^{-17} - 10^{-16}$ моль/л. Таким образом, электролит, концентрация которого заключена в пределах $[M_{01}] > [M_0] > [M_{02}]$, с точки зрения сорбционных закономерностей можно считать микрокомпонентом. Термодинамическое обоснование этих положений можно найти в работе [326, с. 15].

Итак, возможная неудовлетворительность соотношения (5.3) является первой причиной отклонения от закона Генри в рассматриваемых системах.

В общем случае $P_2 \neq 0$, если учитывать соотношение (5.1), что является следствием неоднородности сорбционных центров коллектора; $P_2 \leq 0$, так как в системах без многослойного поглощения обычно a^L есть невозрастающая функция θ [275, с. 140; 327, с. 256, 262]. В явном виде эта неоднородность значительна только тогда, когда величиной θ нельзя пренебрегать по сравнению с единицей без допущения заметной погрешности. Например, в рамках соотношения

$$q = -q_0 \ln \theta \quad (5.4)$$

физически бессмысленно полагать $1 - \theta \approx 1$, так как теплота сорбции не может быть бесконечно большой. В этом случае (а это случай микроконцентрации) данное соотношение заменяется на $q = q_{\text{макс}} = \text{const}$. Поэтому поправка P_2 , представляющая второй вид неод-

нородности, имеет смысл и значимо отличное от нуля значение только в таких системах, где сорбат уже нельзя считать микрокомпонентом.

Величина P_4 равна нулю по определению. Тем не менее влияние массы сорбента можно проследить, если задачу сформулировать несколько по-иному. Положим $M_0 = \text{const}$. По аналогии с уравнением (5.2) получим

$$\pi_e = \partial \ln \varepsilon / \partial \ln [m]_T = \frac{\partial}{\partial \ln [m]_T} \{ \ln(1 - \theta) + \ln a^1 + \\ + \ln \Gamma_\infty + \ln [m]_{\text{эф}} \}.$$

Здесь $[m]_T$ и $[m]_{\text{эф}}$ — масса сорбента, теоретическая (рассчитанная, например по стехиометрии образования осадка) и эффективная, действительно участвующая в сорбционном процессе. Обозначив, как и выше, соответствующие производные P'_1 , P'_2 , P'_3 и P'_4 , опустим первые три из них, которые в общих чертах уже рассмотрены. Влияние $[m]_T$ на неоднородность сорбционной системы (третий вид неоднородности) связано с особенностями приготовления сорбента. Например, известно, что двуокись марганца никогда не получается стехиометрически определенной при осаждении из водных растворов и состав ее, в частности, зависит от исходной концентрации соли марганца (в данном случае эта концентрация численно равна $[m]_T$).

Если исключить все рассмотренные здесь виды неоднородности: P'_1 , P'_2 и P'_3 , то уравнение (4.22) следовало бы записать так:

$$\varepsilon = K [m]_{\text{эф}}, \quad (5.5)$$

откуда $\pi_{\text{эф}} = \partial \ln \varepsilon / \partial \ln [m]_{\text{эф}} = 1$.

Можно найти примеры искажения изотермы (4.22) [171]. Для систем с неоднородными частицами сорбата, например с радиоколлоидами, приходится принимать, что $\partial \ln K / \partial \ln [m]_{\text{эф}} \neq 0$. Это соотношение становится понятным, если учесть, что сорбент, увеличиваясь в массе, «выбирает» из раствора в первую очередь наиболее активно сорбирующиеся сорта частиц неоднородного микрокомпонента. Это может продолжаться до тех пор, пока в растворе не останутся вовсе не сорбирующиеся частицы, если такие есть. В этом случае неод-

нородность сорбционного взаимодействия может быть полностью перенесена на сорбат и будет заметной даже тогда, когда сорбент совершенно однороден по составу и сорбционным центрам. Параметром, ответственным за эту неоднородность, условно можно считать a^1 . Таким образом, два последних типа неоднородно-

Таблица 5.1

Классификация причин отклонений от изотермы Генри в оксигидратных сорбционных системах

Вид неоднородности	Параметр неоднородности	Адрес неоднородности	Физическая причина неоднородности	Вид отклонения от линейной изотермы
Связанная с заполнением сорбента	θ , степень заполнения сорбента	Сорбент и сорбат	Исчерпывание емкости сорбента	$\pi_T = \text{var}$, $\pi_T < 1$
Сорбционная (интенсивная)	$a^1(\theta)$, параметр сродства	Сорбент	Центры разной активности. Распределение центров по активности не зависит от $[m]_T$. Возможны химически одинаковые центры	$\pi_T = \text{var}$, $\pi_T < 1$
Химическая (экстенсивная)	$[m]_T$, удельное содержание массы сорбента	Сорбент	Химический состав сорбента, зависящий от $[m]_T$. Центры разной химической природы	$\pi_e \neq 1$. Возможен случай $\pi_e = \text{const}$
Неоднородность сорбата	$a^1(\theta)$	Сорбат	Различно сорбирующиеся частицы сорбата	$\pi_{\text{эф}} = \text{var}$, $\pi_{\text{эф}} < 1$

сти — химическая (P'_4) и неоднородность, связанная с существованием различно сорбирующихся частиц сорбата, — заключают классификацию причин отклонений от изотермы Генри. Обсужденный материал представлен в табл. 5.1 [328, с. 113].

5.2. Признаки неоднородности за пределами выполнения закона Генри и их связь с составом сорбента

Формальные признаки. Такие типичные коллекторы, как оксигидрат железа и гидратированная двуокись марганца, даже в системах с безусловно однородным сорбатов (например, Sr^{2+}) обнаруживают отклонение от Ленгмюровской модели. Опытные данные [154, 165, 285] говорят о том, что, во-первых, изотерма Ленгмюра в пределе выполняется, несмотря на некоторую неоднородность сорбента; во-вторых, в области низких значений концентрации сорбата справедлива изотерма Генри.

Наконец, изотерма Фрейндлиха удовлетворительно описывает всю область данных опыта, за исключением точек, подчиняющихся закону Генри.

Рассмотрим подробнее количественную сторону этой неоднородности. Представим изотерму Ленгмюра в виде:

$$\ln a^{\text{Л}} = \ln(\chi/\Gamma_{\infty}v) = \ln a_0 + q/RT. \quad (5.6)$$

Отсюда видно, что $\ln(\chi/\Gamma_{\infty}v)$ есть линейная функция q при $T = \text{const}$, а этого достаточно, чтобы установить тип зависимости q от θ . Если изотерма Фрейндлиха в значительной степени «сглаживает» отклонение от гиперболического закона, то область Генри, следующая из закона действующих масс, в логарифмических координатах всегда заметно отличается от графика параболической изотермы. На основании этих данных можно сделать вывод, что отклонение от изотермы Ленгмюра в данном случае объясняется только неоднородностью сорбционных центров. Поэтому наряду с уравнением (5.6) следует учитывать соотношение (5.4), которое справедливо только для области неоднородности, т. е. когда $a^{\text{Л}} = \text{var}$. Объединив уравнения (5.4) и (5.6), получим

$$\lg(\chi/\Gamma_{\infty}v) = \lg a_0 - \frac{q_0}{RT} \lg \theta. \quad (5.7)$$

Из анализа графиков рис. 5.1 можно сделать следующие выводы.

1. Зависимость (5.7) выполняется только для интервала θ , соответствующего отклонению от изотермы (4.3), см. б на рис. 5.1. Это доказывает, что допущение

неоднородности некоторой части сорбционных центров в оксигидратах было правильным.

2. При $\theta \ll 1$ зависимость (5.7) не подтверждается; формула (5.4) не имеет смысла при $\theta \rightarrow 0$ и заменяется соотношением $q = q_{\text{макс}} = \text{const}$. Этот случай соответствует выполнению изотермы Генри (α на рис. 5.1).

3. В области θ , лежащей выше интервала логарифмического падения теплоты сорбции (δ на рис. 5.1), причем $q = q_{\text{мин}} = \text{const}$, справедлива изотерма Ленгмюра как соотношение, равноценное закону действующих масс.

Аналогичные данные по сорбции ионов цинка различными препаратами двуокиси марганца приводятся в работе [165].

Химическая неоднородность двуокиси марганца. Это соединение — удобный объект для изучения разнообразных отклонений сорбционных изотерм вследствие явной

и измеримой неоднородности сорбционных центров. Наиболее интересны препараты, получаемые восстановлением растворенных перманганатов перекисью водорода, так как в этом случае никакого химического «следа» от восстановителя не остается (избыток перекиси каталитически разлагается на образовавшемся осадке) и система промывается выделяющимся кислородом, что обеспечивает хорошую изоляцию от углекислоты воздуха.

При восстановлении растворенного перманганата в нейтральных растворах осадок образующейся двуокиси всегда содержит некоторое количество двухвалентного марганца и загрязнен катионами исходного перманганата [121, 122].

Показано, что удельное поглощение калия осадками, полученными из перманганата меньшей концен-

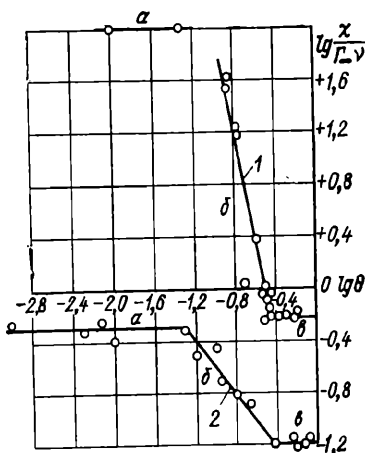


Рис. 5.1. Сорбция ионов стронция:

1 — оксигидратом железа; 2 — гидратированной двуокисью марганца [285].
К уравнению (5.7).

трации, выше, несмотря на меньшее количество выделившейся по реакции щелочи. Кроме того, осадки, поглотившие больше ионов калия, содержат и больше двухвалентного марганца (на единицу массы осадка) [329].

Зависимость удельного поглощения калия осадком от исходной концентрации перманганата выражается гиперболической формулой с двумя параметрами:

$$\frac{[m]_{\tau}}{\Delta[\text{KOH}]} = \frac{\gamma_{\text{д}}[\text{OH}^{-}]}{1 + \alpha_{\text{д}}[\text{OH}^{-}]}, \quad (5.8)$$

где $\Delta[\text{KOH}]/[m]_{\tau}$ — удельное поглощение ионов калия осадком двуокиси, причем $\Delta[\text{KOH}] = [m]_{\tau} - [\text{OH}^{-}]$, так как общее количество гидроксида калия, выделяющейся по реакции, эквивалентно количеству перманганата. Здесь $[\text{OH}^{-}]$ — равновесная концентрация ионов гидроксида в растворе, мг-ион/л; $[m]_{\tau}$ — «теоретическое» удельное содержание двуокиси, численно равно исходной концентрации перманганата, ммоль/л; $\alpha_{\text{д}}$ и $\gamma_{\text{д}}$ — постоянные коэффициенты.

Это уравнение спрямляется преобразованием

$$\sigma_{\tau}[\text{OH}^{-}] = \gamma_{\text{д}}^{-1} + \alpha_{\text{д}}\gamma_{\text{д}}^{-1}[\text{OH}^{-}]; \quad \sigma_{\tau} = \Delta[\text{KOH}]/[m]_{\tau}.$$

Угловой коэффициент этой прямой представляет собой предельное стехиометрическое отношение калия к общему количеству марганца в осадке. Найдено [329], что эта величина близка к 0,5. Аналогичная стехиометрия обнаружена при изучении сорбции ионов стронция [284].

Повышение исходной концентрации восстанавливаемого перманганата калия приводит к уменьшению содержания марганца (II) в осадке в пределах до некоторого постоянного значения; при этом выполняется гиперболическое уравнение

$$D = \frac{D_{\infty} \beta_{\text{д}} [m]_{\tau}}{1 + \beta_{\text{д}} [m]_{\tau}},$$

где $D = \frac{[m]_{\text{д}}}{[m]_{\tau}}$ — мольное отношение марганца (IV) к общему количеству марганца для данного образца; D_{∞} — предельное мольное отношение марганца (IV) к общему его количеству в осадке; $\beta_{\text{д}}$ — постоянная.

Вычисленное предельное отношение четырехвалентного марганца к двухвалентному в осадке равно

11,98 [329]. Это отношение совпадает с составом образца криптомелана (11,48), синтезированного и описанного Е. Я. Роде [138, с. 201].

Эффект взаимного влияния ионов сорбата разного типа описан в литературе. Например, показано [151], что количество соосадившегося с оксигидратом железа кальция из смеси его с цинком равно количеству кальция, поглощенного в отсутствие цинка, плюс количество цинка, соосадившегося в присутствии кальция. По аналогии с этим наблюдением можно истолковать и состав осадков двуокиси марганца, считая, что ионы K^+ и Mn^{2+} одновременно сорбируются метамарганцеватистой кислотой:

$$\sigma_{K(Mn)} = \sigma_K + \sigma_{Mn(K)},$$

где $\sigma_{K(Mn)} = \sigma_T$ — сорбция калия в присутствии марганца (II); σ_K — сорбция калия в отсутствие марганца (II); $\sigma_{Mn(K)}$ — сорбция марганца (II) в присутствии калия.

Если $\sigma_{Mn(K)}$ уменьшается, то $\sigma_{K(Mn)} \rightarrow \sigma_K$. Значение σ_K , предельное и близкое к 0,5, получается при подстановке в это уравнение опытных величин $\sigma_{K(Mn)}$ и $\sigma_{Mn(K)}$ по всему интервалу концентрации восстанавливаемого перманганата, заключающему область неоднородности вплоть до $[m]_T = 1,2$ ммоль/л.

Величины $\sigma_{K(Mn)}$ и $\sigma_{Mn(K)}$ можно явно выразить через теоретическую и эффективную массу сорбента:

$$\sigma_{K(Mn)} = 1 - [OH^-]/[m]_T; \quad \sigma_{Mn(K)} = \frac{[m]_T - [m]_{эф}}{[m]_T + [m]_{эф}}.$$

Здесь $[m]_{эф}$ — эффективная масса MnO_2 ммоль/л, которая не связана с марганцем (II) в соединении $MnMnO_3$.

Воспользуемся эмпирической связью величин $[m]_{эф}$ и $[OH^-]$ с $[m]_T$ [329]:

$$[m]_{эф} = 0,69 [m]_T^{1,05}; \quad [OH^-] = 0,41 [m]_T^{1,85} \quad (5.9)$$

и выразим σ_K в виде

$$\sigma_K = \frac{1,38 [m]_T^{0,05}}{1 + 0,69 [m]_T^{0,05}} - 0,41 [m]_T^{0,85}.$$

В интервале значений $[m]_T = 0,2 \div 1,2$ ммоль/л величина σ_K изменяется довольно медленно. Например, для

крайних значений этого интервала она равна соответственно 0,67 и 0,34, что составляет в среднем 0,5. Подобные закономерности обнаружены и в системах с перманганатом бария [330]. Например, можно связать исходную концентрацию перманганата бария с количеством марганца (IV) в осадке:

$$[m]_д = \frac{[m]_т + [m]_{эф}}{2} = \frac{4C_{и}^2}{0,05 + 2,14C_{и}},$$

где $C_{и}$ — исходная концентрация перманганата бария, ммоль/л.

С помощью этого уравнения можно рассчитать содержание марганца (II) в осадке, зная только исходную концентрацию в восстанавливаемом растворе.

Поглощение бария хорошо подчиняется уравнению типа (5.8). Предельное количество поглощенного бария, отнесенное к общему количеству марганца, особенно для осадков, полученных без электролита-коагулянта, также близко к 0,5.

Концентрация коагулянта оказывает некоторое влияние на удельное поглощение ионов бария, которое падает с 0,46 до 0,40 при возрастании концентрации KCl от нуля до 8 г/л [330], но изменение природы аниона соли при сохранении постоянной ионной силы раствора не влияет на предельное содержание калия, бария и марганца (II) в осадках двуокиси.

Обнаружено, что в области исходной концентрации перманганата калия 0,8—1,0 ммоль/л наблюдается резкое изменение состава осадков и вида зависимости $\sigma_{к(мп)} = f(C_{и})$, что было объяснено на основании результатов физико-химического и рентгенофазового анализов.

Оказалось, что осадки, полученные восстановлением перманганата калия в интервале концентрации от 0,2 до 2,0 ммоль/л, по структурным признакам можно разделить на четыре группы:

Группа образцов . . .	1	2	3	4
Исходная концентрация, ммоль/л	0,2	0,4—0,6	0,8—1,0	1,2—2,0

Основные линии рентгенограмм образцов группы 1 и манганита [130], имеющего формулу $4MnO_2 \times Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$, совпадают [331]. Образцы групп 1 и 2 дают разные рентгенограммы, но имеющие ряд об-

ших линий. Рентгенограммы образцов группы 3 обнаруживают собственные линии, не характерные для других препаратов. Образцы группы 4 рентгеноаморфны.

Образцы группы 3 проявляют своеобразие и при других способах физико-химического исследования.

Кинетика осаждения препаратов двуокиси марганца описывается формулой [332, с. 209]

$$\lg \left(\frac{v - v_{\infty}}{v_0 - v_{\infty}} \right) = - \frac{k\tau}{v_{\infty}},$$

где v_0 — начальный объем, занимаемый осадком после десяти минут отстаивания, *мл*; v_{∞} — конечный объем осадка после суточного отстаивания, *мл*; τ — время осаждения, *мин*; k — коэффициент пропорциональности, характеризующий скорость осаждения различных препаратов, *мл/мин*. Так как $v_0 - v_{\infty} = \xi_v = \text{const}$ для определенного осадка, а $v - v_{\infty} = \Delta v(\tau)$, то

$$\lg \Delta v = \lg \xi_v - \frac{k\tau}{v_{\infty}}.$$

В полулогарифмических координатах это уравнение дает прямую линию с модулем тангенса угла наклона k . Этот коэффициент наряду с величиной максимального уплотнения осадка $\delta = \xi_v/v_{\infty}$ также может выступать в качестве «свойства» в физико-химическом анализе системы. Показано, что осадки группы 3 с соотношением $\text{Mn}^{\text{IV}} : \text{Mn}^{\text{II}} = 6 : 1$ обладают как наибольшей скоростью осаждения, так и максимальным уплотнением. Кажущийся объем осадка для определенного промежутка времени зависит от этих параметров и для указанных препаратов оказался минимальным.

Дополнительные сведения о нахождении экстремума на диаграммах физико-химического анализа получены при изучении превращений, происходящих во время нагревания препаратов двуокиси. Дифференциальные кривые нагревания всех образцов имеют три эффекта (рис. 5.2).

В интервале температуры 90—100° С происходит удаление воды из препаратов, что отмечено соответствующим эндотермическим эффектом. Кроме того, дополнительное исследование обезвоживания показало, что потеря воды всеми препаратами происходит ступенчато

**Данные химического, термовесового и дифференциального
двуокиси**

№ образца	Исходная концентрация $KMnO_4$, ммоль/л	Состав двуокиси марганца, ммоль/л, и температура удаления связанной воды различных типов t °C								
		MnO_2	MnO	K_2O	I тип H_2O	t °C	II тип H_2O	t °C	III тип H_2O	t °C
1	0,2	7,72	1,57	0,63	5,06	80	1,80	140	1,27	280
2	0,4	7,67	1,36	0,82	5,42	80	2,06	170	1,11	370
3	0,6	7,55	1,51	0,94	5,81	80	1,49	180	1,04	340
4	0,8	7,58	1,32	0,94	6,28	80	1,88	140	0,94	250
5	0,9	7,49	1,06	1,04	6,55	80	2,23	140	1,08	280
6	1,0	7,57	1,23	0,93	6,75	80	2,09	160	0,83	280
7	1,2	7,47	1,12	1,08	6,94	80	1,89	160	0,92	270
8	1,4	7,33	1,00	1,08	7,40	80	2,23	160	0,80	260
9	2,0	7,50	0,98	1,07	7,86	80	3,48	160	0,60	290
10	316,5	8,61	0,90	0,64	—	—	—	—	—	—

[331]. При $t=80^\circ C$ удаляется значительная часть воды цеолитного типа. В интервалах 140—180 и 250—370° C на кривой обезвоживания наблюдаются перегибы, соответствующие удалению химически связанной воды. Количество воды, теряемое образцами при 250—370° C, связано с содержанием в них калия, так как сумма этих компонентов остается практически постоянной для всех изученных препаратов (табл. 5.2).

Вторая стадия обезвоживания на дифференциальных кривых нагревания (см. рис. 5.2) не отмечена. Это связано с тем, что из-за большой величины эффекта удаления цеолитной воды оба процесса на дифференциальной кривой накладываются друг на друга. Рентгенограммы образцов, обезвоженных при $200 \pm 24^\circ C$ в течение 5—6 ч, не отличаются от рентгенограмм исходных образцов [330].

Экзотермический эффект кристаллизации в основном однотипен для образцов всех групп, за исключением некоторых особенностей препарата группы I. Сравнение тепловых эффектов кристаллизации также выявило максимум, приходящийся на образцы группы 3; максимальной в этом случае является и интенсивность характер-

термического анализе препаратов гидратированной марганца

Температура эффекта на дифференциальных кривых нагревания			Брутто-формула соединения
Удаление воды	Переход в кристаллическое состояние	Эндотермический эффект разложения	
100—160	465—545	870—910	$4\text{MnO}_2 \cdot 0,81\text{MnO} \cdot 0,33\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
90—190	460	870—910	$5\text{MnO}_2 \cdot 0,89\text{MnO} \cdot 0,54\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
90—155	430	870—925	$5\text{MnO}_2 \cdot 1,00\text{MnO} \cdot 0,62\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
100—163	422	880—920	$6\text{MnO}_2 \cdot 1,00\text{MnO} \cdot 0,74\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
100—185	460	885—950	$6\text{MnO}_2 \cdot 0,85\text{MnO} \cdot 0,83\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
100—165	425	885—925	$6\text{MnO}_2 \cdot 0,98\text{MnO} \cdot 0,74\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
105—185	455	870—940	$6\text{MnO}_2 \cdot 0,90\text{MnO} \cdot 0,87\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
90—150	445	885—940	$7\text{MnO}_2 \cdot 0,95\text{MnO} \cdot 1,00\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
90—160	445	885—935	$7\text{MnO}_2 \cdot 0,91\text{MnO} \cdot 1,00\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
125—225	350—425	800—855	$10\text{MnO}_2 \cdot 1,04\text{MnO} \cdot 0,75\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

ных для криптомелана основных линий рентгенограмм образцов, прокаленных при $550 \pm 20^\circ \text{C}$. Зависимость интенсивности основных линий имеет, кроме того, максимум и в области исходной концентрации $0,2 \text{ ммоль/л}$: эти препараты при прокаливании ($580 \pm 20^\circ \text{C}$) дают наиболее кристаллические образцы; есть основание считать, что в этом случае образуется манганит марганца MnMnO_3 или Mn_2O_3 , хотя аналогичные линии отмечались для некоторых препаратов $\alpha\text{-MnO}_2$ [144], гаусманита и деформированной $\alpha\text{-MnO}_2$ [333].

За экзотермическим эффектом перехода в кристаллическое состояние наблюдается эндотермический эффект в интервале $870\text{—}950^\circ \text{C}$. На рентгенограммах образцов, снятых непосредственно после этого эффекта, имеются линии неразложившегося криптомелана и гаусманита.

Таким образом, при получении гидратированной двуокиси марганца восстановлением перманганата калия перекисью водорода в водном растворе в зависимости от исходной концентрации раствора возможны следующие результаты.

1. В области исходной концентрации $0,2 \text{ ммоль/л}$ образуется соединение типа манганита Бузера и Графа.

2. При восстановлении перманганата в растворе с концентрацией $0,9 \pm 0,1$ ммоль/л получается продукт, характеризующийся не отмеченными ранее рентгеновскими линиями; в этом осадке $[Mn^{IV}] : [Mn^{II}] = 6$, и этому

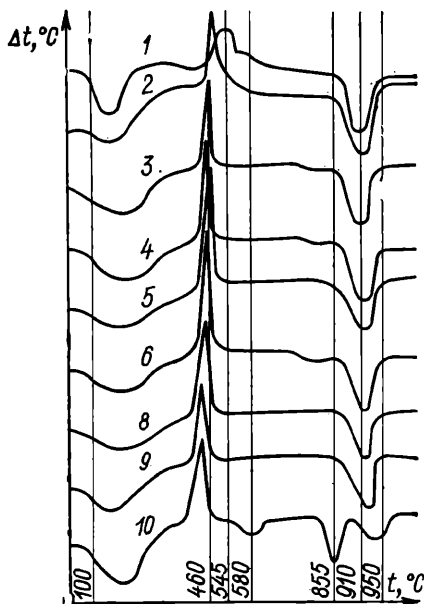


Рис. 5.2. Дифференциальные кривые нагревания препаратов гидратированной двуокиси марганца [331] (1—6), 8—10 — номера образцов, указанных в табл. 5.2).

же препарату соответствуют экстремальные значения константы седиментации, величины уплотнения осадка, величины теплового эффекта кристаллизации, интенсивности основных линий рентгенограмм. Перечисленные факты решительно склоняют к выводу о том, что этой области существует стехиометрическая фаза, возможно координационное соединение, о чем свидетельствует необычная устойчивость низшей степени окисления марганца при избытке атомарного кислорода. Соотноше-

ние $[\text{Mn}^{\text{IV}}] [\text{Mn}^{\text{II}}]=6$ также соответствует одному из наиболее вероятных координационных чисел.

3. Область исходной концентрации 0,4—0,6 ммоль/л является переходной между манганитом Бузера и Графа и этим соединением.

4. Если исходная концентрация восстанавливаемого перманганата выше 1,2 ммоль/л, то при этом, очевидно, образуется смесь указанного соединения с метамарганцеватистой кислотой, отождествляемая с криптомеланом или $\alpha\text{-MnO}_2$ [138, с. 241].

5.3. Химическая неоднородность и ее влияние на вид сорбционной изотермы

Поскольку полученная восстановлением перманганата калия двуокись марганца содержит три разновидности обменивающихся катионов, можно считать, что именно это обстоятельство и является причиной формального отклонения от ленгмюровской модели. Вероятность каждой обменной реакции с ионами раствора в общем случае различна [129], и это уже удовлетворительно объясняет фрейндлиховскую неоднородность препаратов. Но прямым доказательством осуществления трех независимых обменных реакций может служить только последовательный анализ раствора и состава сорбционных центров твердой фазы в каждой точке изотермы, что и было показано при исследовании сорбции ионов стронция [334].

Ионы стронция способны замещать в двуокиси марганца ионы всех разновидностей: H^+ , K^+ и Mn^{2+} . Поскольку это замещение выполняется во время соосаждения, ионы Mn^{2+} в растворе отсутствуют, так как рН раствора относительно высок. Осадок двуокиси марганца при увеличении содержания в нем стронция соответственно обедняется калием и марганцем (II). Увеличение содержания ионов стронция в системе приводит к закономерному снижению концентрации ионов гидроксила в жидкой фазе. Это может происходить по двум причинам. Во-первых, замещенные стронцием ионы водорода нейтрализуют ионы гидроксила раствора. Во-вторых, вытесненный марганец (II) также связывает щелочь, образуя гидроокись, а ее дальнейшее окисление в «свободном состоянии» протекает без участия ионов гид-

роксила или водорода*. Таким образом, должен выполняться баланс

$$Q_{Sr} = \delta_1 + \delta_2 + 0,5\delta_3 = \Xi. \quad (5.10)$$

Здесь δ_1 — убыль содержания ионов калия в осадке (исходное состояние соответствует отсутствию стронция в системе); δ_2 — убыль содержания ионов гидроксила в растворе; δ_3 — убыль содержания марганца (II) в осадке; Q_{Sr} — сорбированное количество ионов стронция.

При постоянном объеме системы (500 мл) можно все входящие в это уравнение величины выражать не в удельных единицах, а в миллиграмм-ионах. Проверку баланса обмена выполнили построением зависимости $\Xi = \Xi(Q_{Sr})$ [334]: экспериментальные точки укладывались на биссектрису первого квадранта прямоугольной системы координат, что доказывало справедливость равенства $\Xi = Q_{Sr}$. Эти же опыты показали, что при повышении концентрации стронция в растворе калий обменивается легко, но марганец (II) вытесняется в последнюю очередь и в заметно меньшем количестве. Концентрация ионов гидроксила в растворе изменяется по двум причинам: во-первых, это вызывается нейтрализующим действием ионов водорода твердой фазы, вытесненных стронцием; во-вторых, щелочь раствора расходуется на связывание ионов марганца (II), также вытесненных стронцием. Очевидно, что в малом количестве, а тем более на уровне примеси стронций не замещает марганец (II) в фазе активной двуокиси.

Препараты, полученные из растворов с более высокой концентрацией перманганата калия, беднее марганцем (II) [329, 335]. Для этих образцов сравнивали величины замещения калия и водорода в твердой фазе, так как изменение концентрации ионов гидроксила в растворе при росте концентрации стронция можно объяснить только нейтрализацией. Иными словами, $\Delta h = \delta_2$ где Δh — изменение абсолютного количества ионов водорода в твердой фазе, мг-ион.

Величины δ_1 и δ_2 связываются со Q_{Sr} линейными интерполяционными зависимостями. Например, для $C_{II} =$

* Низшие степени окисления марганца, входящего в состав полиперманганитов, стабилизированы [138, с. 198], в то время как свободная $Mn(OH)_2$ беспрепятственно окисляется перекисью водорода в щелочной среде [138, с. 148].

=2,0 ммоль/л было получено:

$$\delta_1 = 0,007 + 0,585Q_{Sr}; \quad \delta_2 = 0,009 + 0,473Q_{Sr}. \quad (5.11)$$

Можно непосредственно убедиться в том, что $\delta_1/\delta_2=0,97$ для $Q_{Sr}=0,010$ и $\delta_1/\delta_2=1,17$ для $Q_{Sr}=0,100$, что охватывает весь интервал изменения аргумента Q_{Sr} . В среднем для интервала это отношение равно $1,07 \pm 0,10$, т. е. довольно близко к единице.

5.4. Влияние неоднородной массы коллектора на сорбцию примеси

Уравнение (4.22) или, что то же самое, $S = \frac{K [m]}{1 + K [m]}$, перепишем в обобщенном дифференциальном виде:

$$dS = \{B_s/(\beta_s + [m])^{\gamma_s}\} d[m].$$

Условия, сглаживающие неоднородность массы коллектора, можно наложить формально на параметры B_s , β_s и γ_s :

$$S = \int_0^{[m]} \frac{B_s}{(\beta_s + [m])^{\gamma_s}} d[m],$$

откуда следует изотерма Генри при $B_s = \beta_s = K^{-1}$, $\gamma_s = 2$. Если же положить $B_s = \text{const} \neq K^{-1}$; $0 < \gamma_s = \text{const} < 1$; $0 < \beta_s = \text{const} \ll [m]$, то получается уравнение Курбатовых [163], причем в случае $\gamma_s = 1$ получается новая логарифмическая формула, лучше описывающая данные этих авторов (оксигидрат железа — Ba^{2+}). Из условия $\gamma_s > 1$ следует также параболическая зависимость, но с угловым коэффициентом (в логарифмических координатах), бóльшим единицы.

Если логарифмическая формула и уравнение Курбатовых совместимы (в качестве интерполяционных соотношений) с законом Генри и могут отражать неоднородность сорбента, то изотерма, для которой $\partial \ln \epsilon / \partial \ln [m]_T > 1$, противоречит не только закону Генри, но и обычным представлениям о сорбционной неоднородности сорбента. Тем не менее системы с подобным соотношением возможны: причиной этого явления может быть только что рассмотренная химическая неоднородность двуокиси

марганца. Например, показано, что при $pH=9,1$ выполняется изотерма сорбции микроколичеств ^{90}Sr в системе с переменной массой сорбента [307]:

$$\epsilon = 6,79 [m]_T^{1,57}, \quad (5.12)$$

где $[m]_T$ выражена в ммоль/л; интервал изменения 0,38—1,15.

С другой стороны, в этом же интервале была установлена интерполяционная связь теоретической и эффективной массы:

$$[m]_{эф} = 0,63 [m]_T^{1,60}.$$

Подставив выражение для эффективной массы в обращенную формулу Генри (4.22), получим зависимость

$$\epsilon = 0,63K [m]_T^{1,60},$$

которая имеет практически тот же логарифмический угловой коэффициент, что и изотерма (5.12). Следовательно, допущение сорбционной «изоляции» MnO_2 , связанной в манганит марганца, подтверждается не только при анализе классических изотерм (см. предыдущий параграф), но и в системах с переменной массой сорбента. Это совпадение убеждает в том, что поглощение ионов гидратированной двуокисью марганца представляет собой ионообменную хемосорбцию с образованием соединений типа манганитов.

Сорбция микроколичеств радиоактивных элементов двуокисью без стабилизации pH , если иметь в виду, что $pH=f([m]_T)$, также представляет собой интересное явление как с практической, так и с теоретической точки зрения. Если рассматривать уравнения (5.9) совместно с законом действующих масс, в соответствии с которым происходит сорбция, то можно получить соотношение

$$\epsilon = K [m]_{эф},$$

$$\text{где } K = \frac{\kappa^2 \bar{a}_H^2}{a_H^2} \cdot \frac{\bar{f}_M}{\bar{f}_M} = K(a_H) \text{ при } \theta \ll 1.$$

Учитывая, что $a_H \cdot a_{OH} = K_w$, получаем

$$\epsilon = K_1 [m]_T^{2,90}, \quad (5.13)$$

где $K_1 = \text{const}$.

Прямой эксперимент показывает:

$$e = 164 [m]_T^{3.06},$$

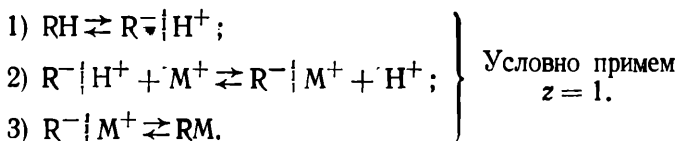
что и по виду формулы, и количественно ($2,90 \approx 3,06$) хорошо согласуется с выражением (5.13).

5.5. Роль концентрации ионов водорода

Символы $[\bar{H}]$ и $[\bar{M}]$, принятые в однородной модели, обозначают лишь тот запас ионов водорода, который может быть вытеснен в раствор, и количество микрокомпонента, находящегося к моменту эмпирического равновесия не в растворе. Включение обменивающихся компонентов в твердую фазу при таком определении и обозначении не может быть однозначным.

В теории слабокислотных ионитов различают два состояния ионов водорода: «протонный газ» и осмотически неактивную форму [336, 337]; состояние сорбированных ионов изучено еще крайне недостаточно, но в этом направлении сделаны обнадеживающие шаги [338]. Различный тип взаимодействия ионов однородного сорбата с сорбентом можно объяснить только неоднородностью последнего; но эта неоднородность не сводится ни к центрам различной природы [339], ни к их различной топографии [340, 341] или «силы» [226, 342—344], а представляет собой последовательные стадии сорбционного взаимодействия, причем сорбат в твердой фазе может находиться в обоих состояниях одновременно.

Рассмотрим три возможных последовательных этапа перехода иона примеси в фазу оксигидрата, понимаемого как катионит (оксикислотная модель):



R^- обозначает матрицу-полианион. Состояния $\text{R}^- | \text{M}^+$, $\text{R}^- | \text{H}^+$ и RM , RH в известном смысле различны и рассматриваются не только в ионитах [275, с. 92; 276, с. 83]: в первом случае сорбат сохраняет «поверхностную» подвижность [275, с. 92], а во втором он фиксирован.

Введем ряд обозначений и запишем балансы (концентрационная запись аналогична), понимая под \bar{M} и \bar{H} поглощенные количества соответствующих ионов соответственно к их состоянию в твердой фазе:

$$\bar{M} = RM + R^{-} | M^{+} = RM + \check{M};$$

$$\bar{H} = RH + R^{-} | H^{+} = RH + \check{H};$$

$$\Gamma_{\infty} = RM + \check{M} + RH + \check{H} = \text{const}; \quad (RM + \check{M}) \ll (RH + \check{H}).$$

Примем для простоты $z=1$ и $[m]=1$ и поставим в соответствие каждому из трех процессов независимую константу:

$$\kappa_1 = \frac{\check{a}_R \check{a}_H}{a_{RH}}; \quad \kappa_2 = \frac{\check{a}_M a_H}{a_M \check{a}_H}; \quad \kappa_3 = \frac{a_{RM}}{a_R \check{a}_M}.$$

Обозначим $(RM + \check{M})/M = \varepsilon_t$; рассуждая аналогично тому, как и при выводе $\varepsilon - pH$ -изотермы в однородной модели, получаем уравнение

$$K_t = [\kappa_2 \alpha + \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 (1 - \alpha)] \bar{f}_n \bar{f}_M \Gamma_{\infty} = \varepsilon_t a_H; \quad \bar{f}_n = \bar{f}_{n,t} / \bar{f}_{M,t},$$

откуда видно, что если бы параметр K_t не зависел от степени «внутренней» диссоциации ионита α , то аналогия полученного уравнения с $\varepsilon - pH$ -изотермой была бы полной.

Если рассматривать системы без фонового электролита, что имеет только чисто умозрительный оттенок, поскольку с участием осадков оксигидратов таких систем практически нет, то к качественным свойствам связи $\alpha = \alpha(pH)$ можно подойти с точки зрения доннановского равновесия, задав эту зависимость эмпирически:

$$\alpha_0 / \alpha = 1 + b_g h^v,$$

где $h \equiv [H^+]$, $\alpha_0 = \alpha (h = 10^{-7})$.

Если учесть, что по определению $\alpha = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 + \hat{h}}$, то очевидно

$$\check{h} = \left(\kappa_1 \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0} \right) + \left(\frac{\kappa_1 b_g}{\alpha_0} \right) h^v \quad \text{которое имеет}$$

качественное сходство с более строгими уравнениями, следующими из электрохимии поликислот и теории мем-

бранного эффекта [345]. Отсюда можно перейти к выражению:

$$\lg \frac{e_t}{f_M} = B_t + \text{pH} + \lg \Omega_g,$$

где

$$B_t = \lg(\bar{f}_n \Gamma_\infty \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3) = \text{const}; \quad \Omega_g = 1 + \frac{\frac{\alpha_0}{\kappa_1 \kappa_3} - \alpha_0}{1 + b_g h^v}.$$

Таким образом, в общем случае эквивалентного обмена, не осложненного неоднородностью сорбента, конкуренцией и комплексообразованием (двойникованием, гидролизом) в растворе,

$$\frac{\partial}{\partial \text{pH}} \lg \left(\frac{e_t}{f_M} \right) \geq 1, \quad (5.14)$$

поскольку $\partial \lg \Omega_g / \partial \text{pH} \geq 0$. Следовательно, заметное изменение «внутренней диссоциации» групп обменного коллектора средней силы может привести только к увеличению углового коэффициента ε — рН-изотермы.

Рассмотрим крайние случаи.

1. Сильнокислотные группы: $\alpha_0 \approx 1$, $b_g \approx 0$ [337], поэтому $\kappa_t \approx \kappa_2$.

2. Слабокислотные группы: $\alpha_0 \ll 1$, b_g может быть значительной величиной, следовательно, $\Omega_g \approx 1$ и $\kappa_t \approx \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3$.

У оксигидратных коллекторов, как правило, способность к протолизу невелика, поэтому можно считать α_0 малой величиной и рассматривать изотерму обмена в форме обычной ε — рН-изотермы без поправок на Ω_g . Поскольку в реальных системах всегда присутствует электролит фона и свободная щелочь, то эффект (5.14), если он и проявляется как следствие соотношения констант α_0 , b_g и κ_3 , бывает скрыт наложением обменной неоднородности сорбента и конкурентного действия на «истинный» процесс ($\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3$): эти факторы действуют противоположно.

В системах с оксигидратами константа κ_3 , вероятно, значительна. Прямых методов измерения или расчета доли фиксированного микрокомпонента пока не существует, но в качестве косвенных доводов могут служить данные по сорбции аналитически определяемого количества ионов осадками оксигидратов. Например, выска-

зывалось мнение о том, что группы — SiOH, существующие в силикатных коллекторах, участвуют в образовании соли с ионами сорбата [346]. Два способа вхождения щелочноземельных ионов в фазу двуокиси марганца допускал Гхош с соавторами [140]. Высокую хроматографическую эффективность некоторых неорганических ионитов также связывают с тем, что сорбирующиеся ионы большей частью структурно входят в решетку коллектора [226]. При этом часто указывают на образование конкретных химических соединений [224], что прямо свидетельствует о значительном (если не решающем) вкладе третьего этапа (κ_3) в рассматриваемый сорбционный процесс. Впрочем, и этот критерий нельзя считать рентгенографически определяемым, поскольку многие авторы отмечают, что новое сорбционное соединение может долго оставаться в рентгеноаморфном состоянии [234, 237].

Кажущееся уменьшение формального заряда сорбирующихся ионов, которое обнаруживается при построении и анализе ϵ —pH-изотерм, можно свести к двум независимым группам причин: одна группа связана с неоднородностью сорбента, другая — сорбата. Рассмотрим эти возможные объяснения.

Ассоциация и гидролиз. В действительности ион сорбата участвует в распределении не в виде свободного иона, а в виде некоторого комплексного ассоциата MA_n , где А — некоторый условно одновалентный анион. В пользу этой гипотезы говорит сам факт существования, например, галогенидных, нитратных и других комплексов или двойников-ассоциатов Бьеррума, а также простейших гидроксокомплексов [16, с. 71; 59, 156, 165]. Ассоциированные ионы, имея пониженный заряд, участвуют в сорбционных взаимодействиях строго в соответствии с требованиями закона сохранения заряда, так что впечатление неэквивалентности оказывается внешним, основанным на неверных представлениях.

Из данных В. В. Вольхина [154] следует, что для системы $Fe(OH)_3$ — ^{144}Ce $z=2$. Это согласуется с данными Коларжика и Коуржима [347] по сорбции микроколичества иттрия. Несовпадение значений z для сорбции микроколичества церия при сравнении разных данных [154, 348] ($z=2$ и $z=1$) объяснимо, если иметь в виду не только разные объекты исследования, но и то, что опыты с MnO_2 проводили в весьма кислой среде, созда-

ваемой соляной кислотой, где вероятность образования указанных ассоциатов соответственно выше. В последних исследованиях В. В. Вольхин [118] непосредственно показал возможность сорбции макроколичества ионов щелочноземельных металлов двуокисью марганца в виде MCl^+ .

Влияние частичного гидролиза допускают Курбатовы [188], объясняя отклонение величины z от целочисленного значения в системе $Fe(OH)_3 - {}^{60}Co$.

Компенсация анионами избыточного заряда твердой фазы. Если вследствие стерических или структурных причин эквивалентное замещение ионов водорода многозарядными ионами сорбата невозможно, то в этом случае избыточный заряд в балансе обмена покрывается анионами [349]. Гхош и др. [140] прямо указывают на возможность подобного процесса при сорбции ионов щелочноземельных металлов двуокисью марганца. Рассматривая замещение в разных частях двойного слоя — фиксированном и подвижном, они считают, что, например, барий, поглощаясь в электрически адсорбированном слое, вытесняет только один ион водорода, что сопровождается неизбежной компенсацией избыточного заряда хлорид-ионом; обмен в подвижной части двойного слоя полностью эквивалентен. Это явление описывается уравнением

$$2n_{M^{2+}} - n_{A^{-}} = n_{H^{+}},$$

где $n_{M^{2+}}$ — число поглощенных двухвалентных катионов; $n_{A^{-}}$ — число сорбированных одновалентных анионов; $n_{H^{+}}$ — число молекул освобожденной кислоты.

Компенсационный вариант статически равноценен предыдущему, только в первом случае ассоциация происходит в растворе с образованием комплексных соединений или двойников Бьеррума, тогда как по второй гипотезе анионы компенсируют избыточный заряд уже после сорбции. Эти процессы не исключают друг друга и могут проявляться одновременно, причем средствами анализа равновесных систем вклад каждого из вариантов оценить невозможно.

Строение оксигидратных полимеров [91, с. 390] позволяет понять природу стерических ограничений: одновременное замещение двух ионов водорода концевых ионообменивающих акво- или гидроксогрупп, например,

двухзарядным катионом невозможно вследствие большого расстояния между сорбционными центрами. Авторы работ [178, 179, 347] проводят аналогию между сорбцией ионов оксидными осадками и реакциями комплексообразования этих ионов со слабыми кислотами, например этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Эта аналогия основывается на следующих наблюдениях:

а) кривые нейтрализации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии ионов Sr^{2+} и Y^{3+} смещаются влево по оси рН, как и при нейтрализации растворов ЭДТА;

б) при добавлении ионов M^{2+} рН раствора над осадком уменьшается, так же как и в растворах ЭДТА при добавлении, например, ионов Ca^{2+} ;

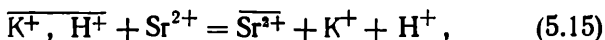
в) ряды ионов в порядке возрастания их сродства к осадку находятся в полном согласии с аналогичными рядами, построенными для ЭДТА в порядке возрастания констант устойчивости образующихся комплексов.

Применение закона действующих масс к этим процессам приводит к основному уравнению (4.27) лишь при условии равноступности всех обменных центров для ионов сорбата или при менее жестком условии пропорциональности числа обменных центров массе сорбента. Равноступность любой точки системы для обменивающихся ионов микрокомпонента равноценна условию квазигомогенности системы, введенному этими авторами.

Отклонение величины z от формального заряда обменивающегося иона для Sr^{2+} , Y^{3+} , Ce^{3+} и др. приводит к тому, что образующиеся комплексы ионов-микрокомпонентов с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ оказываются заряженными и для компенсации появляющегося заряда привлекаются анионы, находящиеся в растворе. Статический анализ способен лишь выявить отклонение заряда обменивающегося иона от «официального» его значения. Все последующие заключения о механизме этого явления более или менее вероятны и основываются на интуитивном подходе авторов к этому вопросу.

Комбинированное замещение [189]. Это объяснение приемлемо для таких сорбентов, как некоторые разновидности гидратированной двуокиси марганца. Так как ионы двухвалентных металлов безусловно вытесняют ионы водорода из твердой фазы [140, 161, 178, 334], а никаких изменений в соотношении $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ $[\text{Mn}^{\text{IV}}]$ в

ионы щелочных металлов, например K^+ , не производят осадке [335], то комбинированное замещение кажется весьма вероятным. Например, двухзарядный ион стронция, вытесняя один ион водорода из твердой фазы, одновременно замещает и один ион калия. Поскольку перераспределение ионов калия, сбалансированных с OH^- -ионами, практически не влияет на рН раствора, то общий результат обмена может описываться уравнением (4.27), где $z=1$ (один ион стронция замещает один ион водорода). Сама реакция будет такова:



а ее изотерма: $K \approx const \approx \epsilon a_H$ [308], откуда следует основное уравнение с $z=1$. Это пример аномалии, вызванной неоднородностью сорбента.

Гипотеза, выраженная уравнением (5.15), экспериментально подтверждается прямым анализом и расчетами на основании уравнений (5.11).

Если процесс обмена, учитывающий эту конкуренцию и выражаемый уравнением (5.15), в какой-то мере убедителен для препаратов гидратированной двуокиси марганца, то в общем случае кажется странным практическое совпадение коэффициентов $\partial \lg \epsilon / \partial pH$ для систем с разными оксигидратными коллекторами [284, 350].

Рассмотрим эту задачу в общем виде, исходя из основных положений теории Фервея — Кольтгофа — Ратнера (гл. 4, § 4.12 и 4.13). Основные допущения таковы. Температура системы, масса оксигидратного коллектора и объем раствора постоянны. В растворе — катионы микрокомпонента, фоновый электролит (условно типа 1,1) и щелочь (кислота), добавляемые для установления рН. Катионы щелочи (анионы кислоты) и соответствующие ионы фонового электролита одинаковы. Ионная сила раствора в некоторых случаях практически неизменна, что достигается введением значительного количества нейтральной соли (фона). При этом строение и емкость двойного электрического слоя практически не изменяются. Первичный слой образуется гидроксильными ионами и, возможно, анионами электролита. Вторичный слой состоит из катионов водорода и фонового электролита. Вкладом микрокомпонента пренебрегаем. В этом случае

справедлива изотерма [322]:

$$\epsilon^{1/z} = \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^{1/z} \frac{c}{F\Delta v} \cdot \frac{\varphi}{\sum_j k_j \mu_j}, \quad (5.16)$$

где $\left(\frac{\Delta v}{v} \right)^{1/z} \frac{c}{F\Delta v} = \text{const.}$

На основании принятых выше условий запишем

$$\varphi = \varphi_{\Gamma} + \varphi_a \quad (5.17)$$

(индексы: «г» — ион гидроксила, «а» — анион фонового электролита) и рассмотрим ряд следствий этой модели.

При значительном и постоянном электролитическом фоне изменение концентрации щелочи (или кислоты), идущей на установление нужного рН раствора, относительно невелико, поэтому (5.16) можно рассматривать в концентрационном приближении. Чтобы найти связь углового коэффициента конкурентной изотермы (в данном случае $\lg \epsilon$ — рН-изотермы) с остальными параметрами системы, продифференцируем уравнение (5.16):

$$\frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg a_{\text{H}}} = z \frac{\partial \lg \varphi}{\partial \lg a_{\text{H}}} - z \frac{\partial}{\partial \lg a_{\text{H}}} \lg (k_{\text{H}} h + k_3 \mu_3);$$

здесь h — концентрация ионов водорода в растворе; μ_3 — концентрация электролита.

Связь потенциала φ с концентрацией потенциалопределяющих ионов зададим с помощью уравнения, аналогичного вириальному, что для рассматриваемых систем более оправдано, нежели использование сокращенной формулы Нернста [306, 316]:

$$\frac{c}{F} \varphi_j = \Pi_j \exp \left[\frac{(\varphi_{0j} - \varphi_j)}{RT} F \right]. \quad (5.18)$$

Воспользовавшись уравнениями (5.17) и (5.18), выполним дифференцирование и запишем результат:

$$P_{\text{в}} = z (\beta_{\Gamma} \pi_1 + \pi_2), \quad (5.19)$$

где $P_{\text{в}} = \partial \lg \epsilon / \partial \text{pH} = -\partial \lg \epsilon / \partial \lg a_{\text{H}}$; $\beta_{\Gamma} = \varphi_{\Gamma} / (\varphi_{\Gamma} + \varphi_a)$; $\pi_1 = (1 + \frac{F}{RT} \varphi_{\Gamma})^{-1}$; $\pi_2 = k_{\text{H}} h / (k_{\text{H}} h + k_3 \mu_3)$. Очевидно, что все эти дроби положительны и каждая меньше единицы, а при соотношении $h \ll \mu_3$, обычном для рассматриваемых

систем, с большой вероятностью выполняется неравенство

$$0 < \beta_r \pi_1 + \pi_2 < 1,$$

откуда следует

$$P_b < z. \quad (5.20)$$

Параметры выражения (5.19) зависят от рН следующим образом:

$$\partial \beta_r / \partial \text{pH} > 0; \quad \partial \pi_1 / \partial \text{pH} < 0; \quad \partial \pi_2 / \partial \text{pH} < 0,$$

поэтому в подходящем интервале рН производная P_b может остаться почти постоянной, одновременно удовлетворяя условию (5.20). Например, в генриевском приближении $\pi_1 \approx 1$, и тогда

$$\beta_r + \pi_2 = 1 - 0,5 (\text{th } y - \text{th } x),$$

где $x = 0,5 \left[\ln(K_w / \mu_3) + (\varphi_{\text{ог}} - \varphi_{\text{oa}}) \frac{F}{RT} + 2,3 \text{pH} \right]$, $y = 0,5 [\ln(k_3 \mu_3 / k_H) + 2,3 \text{pH}]$. В области малых и близких значений x и y при условии $y > x$, которое всегда может быть создано установлением нужной концентрации электролита, справедливо приближение

$$\beta_r + \pi_2 \approx 1 - 0,5 (y - x) = \text{const} < 1.$$

Концентрация фонового электролита, превышение которой обеспечивает условие $y > x$, выражается в виде

$$\mu_{3,к}^2 = \frac{K_w k_H}{k_3} \exp \left(\frac{\varphi_{\text{ог}} - \varphi_{\text{oa}} \cdot F}{RT} \right)$$

и представляет собой по порядку величины физически вполне разумное число ($\mu_{3,к}^2 \approx K_w$) в случае сопоставимой конкурентной способности катионов соли и водорода и координационной цепкости анионов соли и гидроксила.

5.6. Роль фонового электролита

Оксигидратный осадок невозможно использовать как коллектор, если в растворе нет фонового электролита, предотвращающего пептизацию. Катионы этой соли совместно с ионами водорода образуют вторичную обкладку двойного электрического слоя на поверхности коллектора, что уже объясняет причину падения величин

ны z (см. § 5.5). Повышение концентрации фонового электролита в конце концов снижает степень сорбции иона-микрокомпонента. Сильное повышение концентрации электролита-коагулянта (электролит 1,1), вызывая десорбцию многозарядных катионов примеси, в некоторых случаях не изменяет рН раствора, т. е. непосредственное замещение водородных ионов не происходит. В таких концентрированных растворах величину рН можно считать постоянной: например, показано, что повышение концентрации KCl в системе с $[m]_T = 100 \text{ мг/л}$ по MnO_2 от 4 до 80 г/л совершенно не изменяет концентрации ионов гидроксила, установившейся в результате свободной коагуляции [350]. Угловым коэффициентом десорбционной изотермы при этом чаще всего не равен отношению зарядов конкурирующих ионов, например в системе: MnO_2 , $[m]_T = 0,38 \text{ ммоль/л}$; $53,7 < [\text{KCl}] < 537 \text{ ммоль/л}$ и микроколичества ^{90}Sr

$$\left| \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln A} \right| = \zeta_d = \text{const},$$

причем $1 < \zeta_d < 2$. Поправка на изменение ионной силы раствора приводит к $\zeta_d = 1,1$ [324], но остается неясным, случаен или закономерен этот результат, повторяющий аномалию $\epsilon - \text{pH}$ -изотермы.

Рассмотрим эту задачу в общем виде. Приняв $\text{pH} = \text{const}$ и продифференцировав логарифмическую форму изотермы (5.16) по μ_a , получим:

$$P_a = \partial \lg \epsilon / \partial \lg \mu_a = z (\beta_a \pi'_1 - \pi'_2),$$

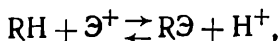
где $\beta_a = 1 - \beta_r < 1$; $\pi'_1 = \left(1 + \frac{F\varphi_2}{RT}\right)$; $\pi'_2 = 1 - \pi_2$. Если изменение ионной силы раствора значительно, то следует рассматривать производную по активности.

Неравенство $\beta_a \pi'_1 < 1$ справедливо всегда, поэтому при достаточно высоком содержании электролита вследствие того, что $\partial \pi'_1 / \partial \mu_a < 0$, а $\partial \pi_2 / \partial \mu_a > 0$, может развиваться десорбция: $P_a < 0$. Если же анионы плохо сорбируются коллектором (например, гидратированной двуокисью марганца), то $\beta_a \approx 0$ и

$$P_a \approx -z\pi'_2 = -z(1 - \pi_2). \quad (5.21)$$

Величина π_2 может иметь определенный стехиометрический смысл. Вернувшись к оксикислотным представ-

лениям, примем, что сорбция в данном случае эквивалентна гетерогенной реакции:



где R — полианион (матрица); $\bar{\mathcal{E}}^+$ — катион фонового электролита. Тогда $\bar{K} = \frac{\bar{\mathcal{E}}h}{\bar{h}}$. В соответствии с принятой

моделью $\bar{K} = \frac{k_{\bar{\mathcal{E}}}}{k_H} = \text{const}$ и, следовательно, $\pi_2 = \frac{\bar{h}}{(\bar{h} + \bar{\mathcal{E}})}$.

Если в умеренно щелочной среде катионы $\bar{\mathcal{E}}^+$ вытесняют ионы водорода, соответствующие только первой степени диссоциации твердой кислоты [118, 324, 334], то величина π_2 проходит через буферную область. Например, если представлять гидратированную двуокись марганца виде метамарганцеватистой кислоты $H_2MnO_3 \cdot Xaq$ и ее кислых солей вида $\bar{\mathcal{E}}MnO_3 \cdot aq$, то отсюда следует $\bar{\mathcal{E}}_{\text{макс}} \approx \bar{h}_{\text{мин}} \approx 0,5\Gamma_{\infty}$, где Γ_{∞} — общее число обменных центров, приходящихся на один атом марганца, т. е. π_2 в этой области близко к 0,5. С учетом этих соображений равенство (5.21) можно упростить до

$$P_s \approx -0,5z,$$

что и было обнаружено в системе с участием двуокиси марганца и ионов стронция [284]. Подобное явление отмечал В. В. Вольхин [118, 154].

Емкость коллектора в умеренно щелочных (или кислых) растворах еще не насыщена потенциалопределяющими ионами, поэтому можно считать, что $\partial q_r / \partial \mu_{\bar{\mathcal{E}}} \approx 0$, и тогда с увеличением концентрации фонового электролита угловой коэффициент $\lg \varepsilon$ — рН-изотермы падает: $\partial P_v / \partial \mu_{\bar{\mathcal{E}}} < 0$, с чем хорошо согласуются данные Ю. В. Морачевского и А. И. Новикова по сорбции микроколичеств ионов стронция оксигидратом железа [273], обработанные в соответствии с этими представлениями [350].

5.7. Неоднородный сорбент. Выводы

Закон Генри, который в однородных системах выполняется для микроконцентрации сорбата, во многих реальных системах претерпевает характерные искажения, а их вид часто однозначно указывает на адрес неоднород-

ности. Эти эффекты можно классифицировать, и только в одном случае, когда отклонение вызвано заполнением сорбента, затруднительно относить неоднородность исключительно к сорбенту или сорбату.

Рекомендуется выделять экстенсивную химическую неоднородность оксигидратных коллекторов, присущую осадкам, синтезируемым непосредственно в растворе. Эта неоднородность проявляется в том случае, когда качественный (химический) состав коллектора зависит от его массы и, следовательно, не является интенсивной характеристикой вещества.

Сорбционные особенности можно анализировать формально, если, например, использовать преобразование гиперболической изотермы. Обычно после области Генри наблюдается фрейндлиховское (логарифмическое) падение теплоты сорбции с заполнением сорбента, переходящее в ленгмюровскую область постоянного теплового эффекта. Эта неоднородность сводится к нескольким разновидностям обменных центров в твердой фазе, причем в обменном положении могут находиться как ионы водорода, так и ионы электролитического фона. В двуокиси марганца эту роль может выполнять и двухвалентный марганец.

Химический состав «двуокиси», получающейся восстановлением перманганатов перекисью водорода, можно связать единственным способом с исходной концентрацией растворенного перманганата, что дает возможность вычислять содержание компонентов в получающихся осадках, а также устанавливающую концентрацию равновесной щелочи. Максимальная емкость $\Gamma_{\infty} \approx 0,5$ ммоль М/ммоль MnO_2 , обнаруживаемая в опыте, является следствием этих уравнений и обобщения эффекта взаимного влияния, сообщенного Кольтгофом и Оверхолзером. Детальный анализ препаратов двуокиси марганца показывает, что обнаруженные закономерности имеют в основе постепенный переход от манганита Бузера и Графа к соединению с соотношением $[Mn^{IV}] [Mn^{II}] = 6$ и метамарганцеватистой кислоте.

При условиях, в которых обычно используются эти осадки, сорбирующийся однородный микрокомпонент (Sr^{2+}) замещает один ион водорода и один ион щелочного металла в препарате двуокиси. Более значительное количество сорбата вытесняет и двухвалентный марга-

нец, причем соотношение между количеством ионов водорода и металла фона при обмене, вообще говоря, изменяется, что отражается во Фрейндлиховской неоднородности сорбента и может быть показано построением балансовой изотермы. Если при этом изменять массу сорбента, то наблюдается основной эффект химической неоднородности $\partial \lg \varepsilon / \partial \lg [m]_T > 1$, внешне противоречащий закону Генри, но сводимый к найденным закономерностям.

В однородную оксикислотную модель можно внести поправки, учитывающие различные формы нахождения микрокомпонентов в твердой фазе: состояние с поверхностной подвижностью (ионный газ) и фиксированное (осмотически неактивное), а также учесть влияние «внутренней» диссоциации обменных групп коллектора. Внесение этих дополнений позволяет найти выражение для ε — рН-изотермы, вид которой зависит от способа вхождения микрокомпонента в осадок оксигидрата. В крайних случаях (сильнокислотный и слабокислотный, но специфичный обменный коллектор) общий вид изотермы формально тот же, а в промежуточном случае логарифмический угловой коэффициент зависимости, связывающей сорбционное отношение и рН, не может быть меньше заряда иона сорбата.

В системах с переменной концентрацией фонового электролита коэффициенты $\partial \lg \varepsilon / \partial \text{pH} \neq z$ и $\partial \lg \varepsilon / \partial \lg A \neq -z$ хорошо объясняются на основе модели Ратнера, обобщенной в гл. 4.

6.1. Предварительное обсуждение вопроса

На основании классификации, данной в табл. 5.2, и уравнения (5.2) любое множество частиц (ионы, ассоциаты, комплексные соединения, субколлоидные частицы, псевдо-и истинные коллоиды), каждому виду которых приписывается своя генриевская константа, можно считать неоднородным сорбатом, если способ оценки его распределения безотносителен к природе этой неоднородности. Важно уметь количественно описывать такие системы, поскольку часто требуется знать, как ведет себя нуклид как таковой. Например, все предельные нормы сброса в воды открытых водоемов даются по отношению к конкретным радиоактивным нуклидам вне связи с их состоянием в растворе.

Любая примесь радиоактивного вещества — возможный неоднородный сорбат, если существуют условия образования истинных коллоидов, псевдоколлоидов и ассоциатов. Поскольку за поведением такого вещества можно следить только радиометрически, то вычисляемое распределение между твердой и жидкой фазами (в сущности распределение атомов) предлагается называть брутто-распределением. Эту функцию можно свести к закону действующих масс только в том случае, если известно, как построен неоднородный сорбат.

Первые суждения о формах существования микрокомпонентов в растворах, т. е. о природе неоднородного сорбата, были высказаны лишь как гипотезы [193, с. 42; 351, с. 58]. Современные взгляды на происхождение радиокolloидов в значительной степени примиряют крайние случаи, и возможный вклад каждой формы (истинной и псевдоформы) в любой сорбционной системе теперь заранее не умаляется. Своеобразие проблемы радиокolloидов заключается еще и в том, что отсутст-

вуют прямые методы идентификации субколлоидных форм в области предельного разведения. Еще нет средств, позволяющих непосредственно и надежно находить размеры и распределение по размерам укрупненных частиц сорбата и определять причины этого укрупнения. Нельзя, конечно, заранее говорить о невозможности развития соответствующих методов и однозначного решения задачи с их помощью, но сейчас приходится ограничиваться только более или менее обоснованными догадками о природе радиоколлоидных систем, построенными на упрощенных основаниях.

Допустим, что есть система, включающая воду (объем v) с сорбирующим загрязнением (масса m и удельная емкость Γ_∞). Обозначим M_0 — общее количество микрокомпонента в системе в любых единицах; в том числе M — в растворе в свободном состоянии, $*M$ — сорбировано на загрязнении.

Одновременное присутствие коллоидов обоих типов в одной и той же системе часто допускается потому, что доля микрокомпонентов, сорбированных посторонними загрязнениями, вовсе не обязательно должна быть равной единице: все зависит от соотношения концентрации сорбата и посторонних включений, рН и т. д. С другой стороны, эта доля не всегда увеличивается с понижением концентрации радиоактивных элементов в растворе, как иногда принимается [352].

Если $*\varphi = *M_0/M_0$, то в пределах закона Генри

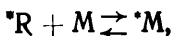
$$\frac{*\varphi}{1 - *\varphi} = [m] \Gamma_\infty a^L, \quad (6.1)$$

т. е. $*\varphi$ не зависит от M_0 . Прделав такие же преобразования с основными нелинейными изотермами (гиперболической, параболической и логарифмической), убедимся, что соотношение $\partial *\varphi / \partial M_0 < 0$ выполняется только за пределами закона Генри.

Вопрос об изотерме сорбции микрокомпонента загрязнениями в подробностях остается открытым: ведь даже сам факт этой сорбции все еще проблематичен [353—355]. Но и в этом случае можно утверждать, что если не перейдена область Генри, то справедливо соотношение (6.1).

Изотерма Генри в рассматриваемых системах может выполняться с большой вероятностью, если общая масса загрязнений в известном смысле достаточна. Впрочем,

сам термин «сорбция» (и тем более «адсорбция») здесь не всегда уместен, поскольку взаимодействие ионов (возможно, гидролизированных) с загрязнением, которое нередко представляет собой вполне конкретное соединение (вероятнее всего, оксигидрат [356, 357]) протекает на почти молекулярном уровне. Любая модель взаимодействия примеси с оксигидратным загрязнением при $pH = \text{const}$ сведется к единому формальному уравнению (концентрацию загрязнения принимаем за единицу):



где *R — оксигидратное сорбирующее загрязнение. Следовательно,

$$K_R(T, pH) = \frac{{}^*M}{(\Gamma_\infty - {}^*M)M} = \frac{1}{\Gamma_\infty(1-\theta)} \cdot \frac{1-{}^*\varphi}{{}^*\varphi}.$$

Следствие генриевского распределения (6.1) непосредственно получается отсюда, если $1-\theta \approx 1$, а это соотношение может выполняться уже в том случае, когда число атомов загрязняющего металла больше, хотя бы только на два порядка, числа ионов присоединенного микрокомпонента. Таким образом, соотношение (6.1) отражает обязательный этап взаимодействия, который нередко оказывается единственным; поэтому зависимость $\partial {}^*\varphi / \partial M_0 < 0$ в общем случае не обязательна.

Вопрос о природе «неустранимых» загрязнений раствора систематически в радиохимии не изучался. По видимому, трудно ожидать воспроизводимых сорбционных результатов и вообще какого-либо прогноза поведения системы с участием псевдоколлоидов, если допускать, что загрязнения могут быть самого различного и неопределенного происхождения. Поэтому будем придерживаться более обоснованного мнения, что решающий источник загрязнений, если они вообще влияют на сорбционное поведение микрокомпонентов, — поверхность стеклянных сосудов, в которых производятся опыты и хранятся реактивы [357]*.

Посмотрим, какими свойствами должна обладать такая система, чтобы эффект участия псевдоколлоидов в распределении между поверхностью стекла и раствором

* Впрочем, недавно опубликованы сведения, ставящие под сомнение сорбционную эффективность продуктов выщелачивания поверхности стекла [358].

был замечен. Штрихом обозначим принадлежность к поверхности, а значком * слева, как и раньше, — к сорбирующему загрязнению. Считаем, что сорбция подчиняется закону Генри. Запишем независимые условия распределения:

$$\varepsilon' = K' [\sigma'] = M'/M; \quad * \varepsilon = *K [*m] = *M/M.$$

Здесь K с соответствующим значком — константа Генри; $[\sigma']$ — отношение смачиваемой поверхности стекла к объему раствора. Если $K' = \Gamma'_\infty a^{n'}$ и $*K = * \Gamma_\infty * a^{n'}$, то

$$\frac{\varepsilon'}{* \varepsilon} = \frac{\Gamma'_\infty a^{n'} [m']}{* \Gamma_\infty * a^{n'} [*m]}.$$

Можно считать, что $a^{n'} \approx * a^{n'}$, поскольку вещество и загрязнений и стенок одинаково, а $a^{n'}$ — параметр интенсивный. Тогда, определяя, как обычно, $\Gamma'_\infty = N'/\sigma'$ и $* \Gamma_\infty = *N/*m$, где N с соответствующим значком — абсолютное число сорбционных центров; σ' — смачиваемая поверхность сосуда; $*m$ — масса загрязнений, получим $* \varepsilon = \beta_N \varepsilon'$, где $\beta_N = *N/N' \ll 1$. Это неравенство легче принять, нежели оспорить: величины $*N$ и N' никак нельзя назвать сопоставимыми, особенно в том случае, когда загрязнение раствора не видно простым глазом.

Допустим, что псевдоколлоиды образуются в растворе, но стенками сосуда не сорбируются. Тогда при сорбции данного микрокомпонента стеклом, т.е. стенками самого сосуда, брутто-распределение можно выразить в следующем виде:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{M'}{*M + M} = \frac{\varepsilon'}{1 + * \varepsilon} = \frac{\varepsilon'}{1 + \beta_N \varepsilon'}.$$

Противоположное поведение, когда псевдоколлоиды полностью сорбируются стенками сосуда, следует понимать так, что раствор не загрязняется продуктами выщелачивания стекла. Величина сорбционного отношения в действительности чаще всего располагается между этими крайними значениями:

$$\varepsilon'/(1 + \beta_N \varepsilon') < \bar{\varepsilon} < \varepsilon'.$$

Оценим максимальную погрешность, допускаемую при отождествлении брутто-распределения с распределени-

ем свободной (не связанной в псевдоколлоид) части микрокомпонента:

$$\delta_{\text{макс}} = \frac{|\bar{\varepsilon} - \varepsilon'|}{\bar{\varepsilon}} = \beta_N \varepsilon'.$$

Если $\beta_N \approx 10^{-4}$, то вплоть до $\varepsilon' \approx 10^2$ поглощение микрокомпонентов продуктами выщелачивания при изучении адсорбции на самих стеклянных стенках смело можно во внимание не принимать, так как $\delta_{\text{макс}}$ при этом не превышает 1%.

Рассмотрим подробнее интервал степени сорбции $0,01 < S < 0,99$, который достаточно надежно определяется радиометрически. Если

$$\bar{S} = \frac{\bar{\varepsilon}}{1 + \bar{\varepsilon}} = \frac{\varepsilon'}{1 + \beta_N \varepsilon' + \varepsilon'}; \quad \Delta S = S' - \bar{S},$$

то можно оценить максимальную разницу между сорбцией в «брутто-смысле» и сорбцией непсевдоколлоидных форм, допустим, в области $S = 0,5$ ($\varepsilon = 1$):

$$\Delta S (\varepsilon' = 1) = \frac{\beta_N}{2(2 + \beta_N)} \approx \frac{\beta_N}{4}.$$

На краях выбранного интервала

$$\Delta S_{\text{мин}} = \frac{\beta_N \cdot 10^{-2}}{1,1(1 + 0,1\beta_N + 0,1)} \approx \beta_N \cdot 10^{-2} \ll 1;$$

$$\Delta S_{\text{макс}} \approx \frac{\beta_N \cdot 10^4}{101(101 + 100\beta_N)} \approx \beta_N \ll 1.$$

Очевидно, что изменение степени сорбции ΔS , вызываемое псевдоколлоидами, по величине своей не превосходящее порядок β_N , лежит в пределах обычной погрешности радиометрии и радиохимических опытов. Иными словами, если псевдоколлоиды образуются в растворе на материале выщелачивания стенок сосуда, то для интервала $0,01 < S < 0,99$ наибольший вклад в адсорбцию на самих стенках, который при этом может быть обнаружен как следствие указанного коллоидообразования, не превысит β_N долей единицы. Это следует считать серьезным доводом в пользу того мнения, что если в сорбционной системе стеклянные стенки не адсорбируют ионы микрокомпонента, то вряд ли следует при этом

считаться с возможностью образования псевдоколлоидов, которое заметным образом может влиять на сорбционное поведение микрокомпонента в целом [298, с. 613].

6.2. Брутто-распределение. Постановка задачи

Последовательное развитие идей гидрокомплексной теории приводит к пересмотру упрощенной модели произведения растворимости оксигидратов как интенсивной характеристики этих соединений [117, с. 19; 359—362], что хорошо сочетается с современными представлениями о полимерном строении оксигидратов в растворе и в осадке. Более того, такие же суждения можно встретить и о родственном классе соединений — сульфидах, которые также считаются полимерами, и именно этому обстоятельству они обязаны своей поразительно низкой растворимостью [363].

Термин «необратимость» в обсуждении природы псевдоколлоидов в узком смысле используют неправомерно [364, с. 15; 365]. Причина распространенности этого термина заключается, по-видимому, в существовании элементарных сорбционных актов с очень большим параметром сродства, а константа обмена и коэффициент Генри линейно с ним связаны. Если исключить из обсуждения гелевые диффузионные затруднения, которые незначительны даже в системах с макроскопическими коллоидальными оксигидратными коллекторами [150], то основную причину «необратимости» и даже «неравновесности» (по Ю. А. Кокотову [365], «ложноравновесного процесса») можно усмотреть в очень большом времени «прилипания» [366, с. 246], которое с параметром сродства связано линейно. Иными словами, «необратимость» сорбционного процесса еще не означает того, что ему нельзя приписывать некоторую определенную константу или закон; «необратимость» и «неравновесность» — понятия отнюдь не равноценные [367].

Если существуют условия образования собственной («истинной») коллоидной частицы, то акты «выхода» из нее и присоединения к ней свободного иона микрокомпонента можно строго рассматривать, с одной стороны, как сорбционно-десорбционные процессы, а с другой — как обычную диссоциацию, закономерности которой не-

избежно приводят к понятию произведения растворимости для труднорастворимого вещества в традиционной модели гидроокиси $M(OH)_{z_M}$. Но если и «посторонняя» частица загрязнения — оксигидрат, то сорбция на ней должна проходить по тем же законам, что и сорбция на «собственном» коллоиде, потому что не существует никаких особых «сорбционных» сил. Допущение, что сорбция ионов микрокомпонента на «собственном» коллоиде может быть сведена к понятию произведения растворимости этого оксигидрата, не должно противоречить и тому мнению, что сорбция на «постороннем» коллоиде тоже должна описываться какой-то константой, т.е. быть по существу процессом воспроизводимым. В итоге термины «необратимость», «неравновесность», «ложноравновесность» и «произведение растворимости» не должны волновать тех, кто в факте воспроизводимости сорбционных явлений (в подходящих для этого условиях) с участием оксигидратов и неоднородного сорбата видит закономерность и предлагает определенные приемы ее количественного описания.

Закономерности поведения неоднородного сорбата количественно еще не изучены, если не считать общих критериев, которые предложил Шуберт [171]. Нет смысла подходить к выводу основных формул брутто-распределения, если понимать его слишком широко. Поэтому ограничимся только такими системами, в которых причину неоднородности сорбата с достаточным основанием можно свести к какому-либо одному фактору, например гидролизу.

При этом всегда можно проследить, в каком эффекте отразится поведение псевдоколлоидов, если допустить возможность их образования. В ряде случаев такие особенности изотерм можно указать заранее, а для описания некоторых систем природа коллоидов безразлична.

Будем исходить из следующих предварительных положений.

1. В реальных растворах, как правило, содержится фоновый электролит, присутствие которого снижает вероятность образования псевдоколлоидов.

2. Возникновение истинных коллоидов можно связать с самыми первоначальными стадиями диссоциации и полимеризации аквакислот, образуемых катионами микропримеси.

3. Элементарные акты диссоциации (гидролиза) и полимеризации (оляции, оксоляции) подчиняются закону действующих масс.

4. Рассматриваемый здесь сорбат и в брутто-смысле [360] является микрокомпонентом. Поэтому даже в системах с реальными (неоднородными) сорбентами можно считать, что (тем более!) распределение каждого сорта этого неоднородного сорбата подчиняется изотерме Генри (со своим коэффициентом).

5. Условиям генриевского распределения, как это с необходимостью следует из оксикислотной модели, в частности, могут отвечать оксигидратные коллекторы при соответственно низкой концентрации сорбата, т.е. эти коллекторы могут выполнять роль неоднородного сорбента в системах с неоднородным сорбатом.

6.3. Влияние массы коллектора.

Вид изотермы для систем с переменной массой

В системах с неоднородным сорбатом изменение массы коллектора часто не вызывает пропорционального изменения функции $\bar{\epsilon}$. Шуберт советовал использовать этот прием для обнаружения радиоколлоидов [171], но общий вид зависимости $\bar{\epsilon} = f([m])$ в подобных системах детально не изучался, хотя установление вида таких изотерм важно не только для аналитических целей, но и для технологии.

Теплота сорбции q является невозрастающей функцией $[m]$. В системах с переменным количеством сорбата при заданной массе сорбента падение q обычно связывают с тем или иным видом неоднородности сорбента, например по Фрейндлиху или по М. И. Темкину. Этот же прием можно распространить и на «зеркальный» случай: однородный сорбент и неоднородный сорбат, понимаемый собирательно, обобщенно, как и некоторая неоднородная поверхность сорбента, единая в том смысле, что принадлежит одному твердому телу. Тогда падение величины q можно связать с постепенным исчерпыванием активных, легко сорбирующихся частиц радиоактивного элемента, подобно тому как принимается связь q со степенью заполнения неоднородного сорбента. Аналого безразмерного аргумента в этой задаче — степень сорбции S , выражаемая в долях единицы.

То, что функции θ и S связаны между собою единственным образом, видно из следующего простого рассуждения. Пусть M_0 — множество всех частиц (молекул, ионов) сорбата до внесения сорбента в систему; N_0 — множество всех центров сорбции, которыми располагает сорбент данной массы. Тогда при введении сорбента в систему установится сорбционное равновесие, из которого следует, что число сорбированных частиц равно числу занятых центров сорбента (простейший случай, когда одна частица сорбата занимает один центр); иными словами, $\theta M_0 = S N_0 = \bar{M} = \bar{N}$ и, следовательно,

$$\theta/S = N_0/M_0.$$

Сорбционная изотерма в такой системе может строиться двояко (это прямо видно из последнего равенства): при изменении N_0 и M_0 ; способ изменения системы безразличен для характера связи θ и S . Следовательно, если существует теория неоднородного сорбента, учитывающая разнообразный характер зависимости θ от q , то при неоднородном сорбате (в обсуждаемом смысле) вполне правомерно рассматривать аналогичную связь S и q (при однородном сорбенте). Включение соответствующих условий неоднородности

$$q = q_{0T} (1 - \alpha_T S) \quad (6.2)$$

и

$$q = -q_{0\Phi} \ln S$$

в выражение (4.22) приводит к нелинейным уравнениям, связывающим сорбционные функции ($\bar{\epsilon}$ и S) с массой коллектора:

$$\bar{\epsilon} = K_{\max} \left[\exp \left(- \frac{\alpha_T q_{0T}}{RT} S \right) \right] \cdot [m]; \bar{\epsilon} = \left(\frac{RT C_\Phi}{q_{0\Phi} S} \right) [m],$$

где q_{0T} , $q_{0\Phi}$, α_T , K_{\max} и C_Φ — постоянные коэффициенты.

Эти уравнения неудобны для проверки и практического использования и могут быть упрощены только для некоторых средних значений S включением какой-либо интерполяционной связи, например [368]:

$$S \approx B_T \ln \{ 1 + \zeta_T [m] \}, \quad (6.3)$$

где B_T и ζ_T — эмпирические постоянные.

Изотерму $\bar{\varepsilon} = f([m])$ можно получить в самом общем виде, либо допуская, что $\partial q/\partial S < 0$, либо представляя сорбат в виде собрания частиц, которые сорбируются с разной вероятностью, но идентифицируются одним и тем же способом (например, радиометрически).

Будем считать, что в системе, содержащей микрокомпонент, при $pH = \text{const}$ выполняется изотерма Генри, а все случаи отклонения от нее будем рассматривать как следствие неоднородного состояния сорбата. Сорбционный закон напомним в прежнем виде:

$$\bar{\varepsilon} = K_b [m], \quad (6.4)$$

где $\bar{\varepsilon}$ — сорбционное отношение в брутто-смысле (радиометрический результат); K_b снабжена индексом b в отличие от константы Генри для систем с однородным сорбатом. Очевидно, что

$$\frac{\partial \ln \bar{\varepsilon}}{\partial \ln [m]} = 1 + \frac{\partial \ln K_b}{\partial \ln [m]}. \quad (6.5)$$

Условие

$$\frac{\partial \ln K_b}{\partial \ln [m]} = 0 \quad (6.6)$$

влечет за собой формальное выполнение закона Генри. Если соотношение (6.6) не выполняется, то, помня, что концентрация радиоактивного элемента в системе слишком мала, чтобы считаться со степенью заполнения сорбента, следует это отклонение приписать сортовой неоднородности сорбата.

Введем обозначение $\frac{\partial \ln K_b}{\partial \ln [m]} = l_b$. По-видимому, всегда $l_b \leq 0$. Если в системе есть хотя бы один сорт несорбирующихся частиц, то функция $\ln \bar{\varepsilon}$ имеет верхнюю асимптоту. Ухудшение сорбции при возрастании массы сорбента связано с тем, что наиболее сорбционно активные формы поглощаются в первую очередь, и чем больше масса сорбента, тем менее заметный вклад они вносят в брутто-константу. Поэтому зависимость $\lg \bar{\varepsilon} = f\{\lg [m]\}$ при $[m] \rightarrow 0$ должна приближаться к линейной с угловым коэффициентом, близким к единице, отражая сорбцию наиболее активных частиц. Эти рассуждения справедливы только в том случае, если нет подвижной связи между различными сортами частиц, обра-

зующих неоднородный сорбат. При существовании такой связи любая убыль сорбционно активных форм была бы рано или поздно восстановлена вследствие перераспределения форм, оставшихся в растворе. Несмотря на снижение общей концентрации микрокомпонента в результате сорбции, доля частиц каждого сорта оставалась бы постоянной.

Системы с неоднородным сорбатом без подвижной связи или с очень замедленной связью в действительности существуют: этому требованию, например, отвечают псевдоколлоиды, образовавшиеся в результате необратимой сорбции радиоактивных микрокомпонентов на загрязнениях раствора; кроме того, опыт показал, что реакции протонирования гидроксокомплексов (процесс, обратный протолизу или гидролизу) на микроконцентрационном уровне протекают гораздо медленнее, чем это следует из расчетов с использованием константы равновесия и кинетической константы протолиза [369, 370]. Это явление еще не изучено, и для наших целей пока не важна действительная причина возможной замедленности подобных процессов; следует только помнить, что формально замедленность реакций перераспределения форм в растворе равноценна следствиям необратимой сорбции на посторонних загрязнениях [199, 371].

Возвращаясь к анализу величины l_b , можно сказать, что она опосредованно зависит от массы сорбента, уменьшаясь по мере ее возрастания. Вхождение единицы в уравнение (6.5) имеет особый смысл, так как это уравнение переходит в обращенный закон Генри в случае вырождения системы с неоднородным сорбатом ($l_b=0$).

Исходя из зависимости (6.5) и считая, что связь между величинами K_b и q экспоненциальная, получим

$$l_b = \frac{[m]}{RT} \cdot \frac{\partial q}{\partial [m]}. \quad (6.7)$$

Остановимся на линейном условии неоднородности (6.2), так как оно позволяет положить $S \rightarrow 0$ без нарушения физического смысла связи q и S . Из уравнений (6.2), (6.3) и (6.7) следует:

$$l_b = - \frac{\sigma_m \zeta_T [m]}{1 + \zeta_T [m]},$$

где

$$\sigma_m = \frac{\alpha_T q_0 B_T}{RT} = \text{const},$$

а интегральный закон распределения выглядит следующим образом:

$$\frac{[m]}{\bar{\epsilon}} K_0 \exp \frac{q_0}{RT} = \{1 + \zeta_T [m]\}^{\sigma_m}. \quad (6.8)$$

Если функция $\bar{\epsilon}$ имеет асимптоту, т. е. существует по крайней мере один сорт несорбирующихся частиц, то можно сделать вывод, что эмпирические параметры α_T , q_0 и B_T должны быть связаны между собой таким образом, чтобы выполнялось соотношение $\sigma_m \approx 1$. Только в этом случае при достаточно больших значениях $[m]$

$$\frac{\partial \ln \bar{\epsilon}}{\partial \ln [m]} \rightarrow 0.$$

Следовательно,

$$\frac{[m]}{\bar{\epsilon}} = K_0^{-1} \exp \left(-\frac{q_0}{RT} \right) \{1 + \zeta_T [m]\}. \quad (6.9)$$

Формула вида (6.4) следует из этого соотношения при достаточно малых значениях $[m]$.

По результатам исследования сорбции ^{144}Ce вермикулитом из раствора нитрита натрия получены формулы [368] вида

$$\frac{m}{\bar{\epsilon}} = \frac{v}{c} + \zeta_T \frac{v}{c} m,$$

где для рН=6,3 и 10 соответственно $\frac{v}{c} = 2,60$ и $34,76$;

$\frac{\zeta_T v}{c} = 0,16$ и $0,88$; среднее квадратическое отклонение $S_0 = 0,41$ и $0,12$. Вид этих формул соответствует выражению (6.9).

Таким образом, чтобы описать поведение неоднородного сорбата (в частности, радиоколлоида) в сорбционной системе с переменной массой сорбента, необходимо задать по крайней мере две константы:

$$c = K_0 \exp \frac{q_0}{RT} \text{ и } \zeta_T.$$

Закономерность вида (6.9) получается и в том случае, если более детально моделировать систему, рассматривая конечное число частных актов распределения (сорбции) каждого сорта частиц, образующих неоднородный сорбат.

Неоднородность сорбата, составленного из частиц n сортов, представляющих собой различные химические формы одного и того же радиоактивного нуклида, характеризуем последовательностью

$$\{k\} = k_1, k_2, \dots, k_n,$$

где

$$k_i = \frac{v_i}{[m]} \geq 0 \quad (6.10)$$

константа Генри для i -го сорта частиц сорбата. Наряду с $\{k\}$ существует и другая независимая последовательность:

$$\{\tau\} = \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n.$$

Здесь τ_i — доля частиц i -го сорта в системе, причем $\sum_{i=1}^n \tau_i = 1$. Обозначим φ_i долю частиц i -го сорта в растворе. Тогда сорбционное отношение для неоднородного микрокомпонента можно выразить в виде

$$\bar{\varepsilon} = [m] \sum_{i=1}^n k_i \varphi_i. \quad (6.11)$$

Отсюда при условии, что физико-химическая обратимая связь между сортами микрокомпонента отсутствует, следует зависимость [372]:

$$\frac{\partial \ln \bar{\varepsilon}}{\partial \ln [m]} = 1 + \frac{[m]}{K_b} \cdot \frac{\partial K_b}{\partial [m]},$$

где

$$K_b = \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{1 + H_i}; \quad H_i = \sum_{j \neq i}^n \left(\frac{\tau_j}{\tau_i} \cdot \frac{1 + k_i [m]}{1 + k_j [m]} \right).$$

Анализ этой формулы в общем виде довольно громоздок, но с принятием разумных допущений можно показать [372], что:

1) при достаточно малых значениях $[m]$ выполняется соотношение $K_b = K_\mu \approx \sum_i k_i \tau_i = \text{const}$ и, следовательно,

$$\partial \ln \bar{\varepsilon} / \partial \ln [m] = 1;$$

2) если в системе присутствует хотя бы один сорт несорбирующихся частиц ($k_r=0$; $\tau_r < 1$), то изотерма (6.11) обязательно имеет верхнюю асимптоту:

$$\lim_{[m] \rightarrow \infty} \bar{\varepsilon} = \frac{1 - \tau_r}{\tau_r};$$

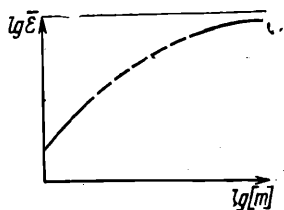
3) если несорбирующихся сортов нет, то при достаточно больших значениях $[m]$, таких, что $1 + k_i[m] \approx k_i[m]$, выполняется соотношение

$$K_b = K_M \approx \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{1 + \frac{k_i}{\tau_i} \sum_{j \neq i}^n \frac{\tau_j}{k_j}} = \text{const};$$

4) всегда справедливо неравенство $K_M < K_\mu$.

Общий вид изотермы (6.11) изображен на рис. 6.1. Пунктиром обозначена область изотермы, которая должна быть волнообразной, ступенчатой, причем при до-

Рис. 6.1. Вид изотермы $\lg \bar{\varepsilon} - \lg [m]$ в системе с переменной массой сорбента. В системе присутствует по крайней мере один сорт несорбирующихся частиц неоднородного сорбата.



статочно большому числу сортов частиц эти «волны» сглаживаются единой плавной кривой, исходящей из области, где справедлив закон Генри, и приближающейся к асимптоте по гиперболическому закону вида (6.8).

Если асимптоты нет ($\tau_r=0$; $k_r \neq 0$), то при большом сортовом разнообразии микрокомпонента график может стать практически линейным, но с обязательным выполнением условия $\partial \ln \bar{\varepsilon} / \partial \ln [m] < 1$.

Допустим существование подвижной связи между сортами частиц неоднородного сорбата. Если все разнообразие форм сорбата сводить только к гидролизу и полимеризации, что можно делать далеко не всегда, то

при $pH = \text{const}$ величины φ_i в уравнении (6.11) также останутся постоянными; следовательно,

$$\frac{\partial \ln \bar{\varepsilon}}{\partial \ln [m]} = 1 + \frac{\partial}{\partial \ln [m]} \ln \sum_{i=1}^n k_i \varphi_i = 1.$$

Таким образом, независимость коэффициента $\sum_{i=1}^n k_i \varphi_i = K_b$ от массы сорбента еще нельзя считать признаком отсутствия гидролиза в системе: если связь между гидролизованными формами микрокомпонента достаточно подвижна (т.е. время перераспределения существенно меньше времени установления эмпирического сорбционного равновесия), то и коэффициент брутто-сорбции K_b не зависит от массы, что приводит к формальной справедливости закона Генри даже по отношению к неоднородному сорбату [371].

6.4. Роль концентрации ионов водорода. Аквакислотная модель

Сорбция многозарядных катионов в некоторой области значений pH (своей для каждого иона) перестает подчиняться простейшим изотермам [190, 194, 195, 348, 373]. Например, известен следующий вид нарушения однородной ионообменной изотермы:

$$\frac{\partial \lg \bar{\varepsilon}}{\partial pH} = P_B < z, \quad (6.12)$$

где P_B не является строго целочисленным параметром, равным заряду простого или ассоциированного иона, а приобретает чаще всего некоторые дробные положительные значения.

Более того, возможно такое состояние сорбционной системы, когда наблюдается даже антибатная связь между pH и $\bar{\varepsilon}$:

$$P_B < 0.$$

Оба примера являются частными случаями общей картины поведения микрокомпонентов, склонных к гидролизу и образованию коллоидов различной природы. Чаще всего это куполообразная $\bar{\varepsilon} - pH$ -изотерма с одним максимумом [192, 194, 195, 197, 199, 352, 374], при-

чем очень интересен и совершенно не обсужден тот факт, что сходные изотермы получают при исследовании систем с коллекторами самого разнообразного происхождения, хотя существует мнение, что адсорбция на металлических поверхностях осуществляется через посредство устойчивого поверхностного слоя окиси или гидроокиси [375, 376].

Неоднократно высказывались суждения о причинах возникновения зависимостей этого вида, но взгляды различных авторов нередко кажутся несовместимыми, потому что качественные доводы, как правило, не основываются на каких-либо точных критериях. Много неясностей оставляют существующие физико-химические истолкования левой и правой ветвей изотермы и особенно объяснение природы ее максимума: с этим связано наибольшее число внешне противоречивых высказываний. Обычно считается, что левая ветвь $\bar{\epsilon}$ — рН-изотермы соответствует уравнению типа (4.28) (уменьшение конкурентного действия H^+ -ионов с ростом рН [374]), а правая, ниспадающая ветвь свидетельствует о возникновении и накоплении в системе несорбирующихся форм. Причины, вызывающие падение сорбции в этой области значений рН, могут быть различного происхождения: гидролиз, сопровождающийся уменьшением удельного заряда, приходящегося на один атом металла-микрокомпонента; полимеризация и образование истинных коллоидов; сорбция различных форм микрокомпонента и образование псевдоколлоидов. Глубина протекания этих процессов зависит от концентрации сорбата и загрязнений, от концентрации и природы фонового электролита и рН. Кроме того, понятие «несорбирующаяся форма» связано не только с происхождением частиц сорбата, но и с природой сорбционных центров коллектора.

Теория псевдоколлоидов еще не существует. Несмотря на обилие опытных фактов, удовлетворительного решения этого вопроса пока нет, и, по убеждению автора, оно не будет достигнуто до тех пор, пока в качестве основных доводов не станут привлекаться количественные модели и их следствия.

Гидролитическая полимеризация и образование истинных коллоидов — вопросы более изученные, однако и при анализе подобных систем легко допустить ошибку в объяснении куполообразных $\bar{\epsilon}$ — рН-изотерм, если не знать точно, какие особенности этой кривой следуют

из самых простейших представлений, а какие от усложнений системы. Моделирование с постепенным усложнением изучаемого объекта — эвристически полезный прием в исследовании многофакторных систем. Физика и химия располагают многочисленными примерами подобного восхождения от простого к сложному: теория идеального и реального газа, теория двойного электрического слоя, современное учение о неоднородном сорбенте.

Теория гетерогенных систем во многом опирается на модель Ленгмюра, хотя в действительности только в очень ограниченном числе случаев выполняются все ленгмюровские постулаты. Последующее развитие теории неоднородного сорбента позволило не только аналитически найти все основные эмпирические изотермы, но и предсказать новые и даже объяснить самими отклонениями от модели Ленгмюра и взаимной компенсацией соответствующих эффектов тот факт, что гиперболическая изотерма выполняется гораздо чаще, чем это следует из ее обоснований [276, с. 86; 377, с. 77].

Нам представляется, что элементарная теория $\bar{\epsilon}$ — рН-изотерм, будучи построенной на немногих упрощенных, но физически допустимых положениях, в последующем позволит включить любые разумные усложнения, а постепенное развитие формализма этой теории поможет правильно сгруппировать допустимые причинно-следственные связи. Иными словами, детальное и последовательное моделирование не позволит объяснять некоторые сорбционные явления усложнением системы, если будет показано, что они следуют и из более простых представлений.

Итак, элементарную аквакислотную модель неоднородного сорбата будем основывать на простейших закономерностях мономерного гидролиза. Примем следующие допущения.

1. Сорбат находится в крайнем разбавлении, которое не настолько высоко, чтобы заметно утратились коллективные признаки вещества [378].

2. Ионы сорбата в растворе представляются в виде последовательно диссоциирующей аквакислоты [59]:



Здесь Z_M+ — максимальный заряд катиона; ϕ — координационное число аквакомплекса.

3. Ионы аквакислоты в результате ступенчатого протолиза могут перезарядиться, причем если μ — максимальный отрицательный приобретаемый заряд, то

$$\vartheta'_i = Z_M + \mu = n - 1; \quad n = Z_M + \mu + 1,$$

где n — общее число различных форм аквакислоты, образующихся при диссоциации. Протолиз подчиняется закону действующих масс.

4. Никакие реакции межсортового взаимодействия (оляционная или оксоляционная полимеризация или иные виды ассоциации) во внимание не принимаются: этот прием встречается в физической химии макромолекул [379]; в ряде случаев известны концентрации, ниже которых в основном существуют мономеры [380—386].

5. Положительно заряженные ионы аквакислоты сорбируются катионообменным функционирующим коллектором (иные функции коллектора во внимание не принимаются) в соответствии с изотермой (6.10).

6. Нейтральные формы аквакислоты $[M(H_2O)_{\vartheta-Z_M} \times (OH)_{Z_M}]^0$ и отрицательно заряженные не сорбируются (в дальнейшем условие о несорбируемости нулевого сорта всегда может быть снято [387, 388]).

Введем обозначения: γ_j — частная ступенчатая константа протолиза реакции типа (6.13); $b_j = \prod_{i=1}^{j-1} \gamma_i$ — общая константа протолиза ($b_1 = 1$); $[M(H_2O)_{\vartheta}]^{Z_M+} = [M(H_2O)_{(\vartheta+1-i)}(OH)_{i-1}]^{(Z_M+1-i)+} + (i-1)H^+$; $k_i = [\bar{\Phi}_i^{(Z_M-1)+}] / [\Phi_i^{(Z_M-i)+}]$ — константа частной (сортовой) гетерогенной ионообменной реакции; здесь Φ_i — i -я форма аквакислоты, черта сверху обозначает принадлежность к твердой фазе; абсолютное количество выражается символом без квадратных скобок. Введем сквозную нумерацию форм аквакислоты, считая $[M(H_2O)_{\vartheta}]^{Z_M+} \equiv \Phi_1$.

Составим сорбционное отношение и преобразуем его:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=1}^{Z_M} \bar{\Phi}_i}{\sum_{i=1}^n \Phi_i} = \frac{\bar{\eta} h^{\mu}}{\sum_{i=1}^n b_i h^{n-i}}. \quad (6.14)$$

Здесь h — активность (или концентрация водородных ионов, если b_i — концентрационные константы); $\bar{\eta} = [m] \sum_{i=1}^{Z_M} b_i k_i = \text{const}$, где $[m]$ — удельное содержание массы сорбента в единице объема раствора.

6.5. Следствия аквакислотной модели

Проанализируем соотношение (6.14).

1. Найдем асимптоты левой и правой ветвей $\lg \bar{\epsilon}$ — рН-изотермы:

$$\lim \sum_{i=1}^n b_i h^{n-i} = \begin{cases} h^{n-1} & \text{при } h \rightarrow \infty; \\ b_n = \prod_{j=1}^{n-1} \gamma_j & \text{при } h \rightarrow 0. \end{cases}$$

Следовательно,

$$\lg \bar{\epsilon} \approx \lg \bar{\eta} + Z_M \text{ рН} \quad (\text{для левой ветви});$$

$$\lg \bar{\epsilon} \approx \lg \frac{\bar{\eta}}{b_n} - \mu \text{ рН} \quad (\text{для правой ветви}),$$

а угловые коэффициенты в логарифмических координатах приобретают отчетливый физический смысл:

$$\left| \frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \text{рН}} \right| = \begin{cases} Z_M & \text{при } h \rightarrow \infty; \\ \mu & \text{при } h \rightarrow 0, \end{cases}$$

где Z_M и μ представляют собой не только максимальный положительный и максимальный отрицательный заряды ионов, входящих в состав неоднородного сорбата, но и число различных сортов положительно и отрицательно заряженных частиц (форм).

Ветвь $\bar{\epsilon}$ — рН-изотермы (например, левая), не слишком уклоняющаяся от асимптоты, может быть приближена следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n b_i h^{n-i} \approx h^{n-1} (1 + \gamma_1 h^{-1}),$$

поэтому

$$P_B = \partial \lg \bar{\epsilon} / \partial \text{рН} \approx Z_M - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + h},$$

следовательно, $Z_M > P_B > Z_M - 1$, а среднее значение этой производной $F(h_1, h_2)$ в интервале от h_2 до h_1 ($h_2 > h_1$):

$$F(h_1, h_2) = \int_{h_1}^{h_2} \left(Z_M - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + h} \right) dh = Z_M -$$

$$- \frac{\gamma_1}{h_2 - h_1} \ln \frac{\gamma_1 + h_2}{\gamma_1 + h_1};$$

$$Z_M > Z_M - \frac{\gamma_1}{h_2 - h_1} \ln \frac{\gamma_1 + h_2}{\gamma_1 + h_1} > Z_M - 1.$$

Может оказаться, что линейная интерполяция вида $\lg \bar{\varepsilon} \approx \beta_0 + \beta_1 \text{pH}$ будет удовлетворительной и в более широком интервале значений h , т.е. вплоть до некоторой концентрации $h_3 < h_2$. В этом случае с большим основанием $P_B < Z_M$.

Если сорбент — слабокислотный катионит, что отвечает природе большинства оксигидратов и стекол, то степень диссоциации его функциональных групп α зависит от pH, и это условие дополнительно воздействует на угловой коэффициент $\bar{\varepsilon}$ — pH-изотермы (см. гл. 5, § 5.5). Допустим, что катионообменная способность коллектора станет заметной в области $h < h_q$, где h_q — некоторая условная и достаточно произвольно выбираемая граница, и где-то в области $h < h_p$ ($h_p < h_q$) приблизится к единице. Почти наверное в этих же условиях микрокомпонент уже значительно гидролизован и сорбируются в основном формы, заряд которых меньше Z_M . Возникает искушение сделать вывод, что оксигидратные коллекторы не сорбируют катионы до тех пор, пока они не гидролизуются, тем более что этот вывод подтверждается опытными данными [272, 389]. Но, поскольку за-

висимости $\sum_{i=1}^n b_i h^{n-i}$ и $\alpha = \alpha(\text{pH})$ не связаны между со-

бой функционально (ведь объединение сорбента и сорбата в одну систему — дело совершенно произвольное), то подобный вывод может стать следствием логической ошибки: *post hoc, ergo propter hoc* (после этого — значит вследствие этого). Иными словами, только из одного факта корреляции двух величин нельзя делать заключений об их причинно-следственной связи.

Данные, имеющиеся в литературе [308], хорошо подтверждают вывод, что при сорбции оксигидратами угловой коэффициент левой ветви $\partial \lg \bar{\epsilon} / \partial \text{pH}$ чаще всего меньше заряда гидролизованного иона примеси. В то же время в системе с сильнокислотным катионитом, для которого $\alpha=1$, эта величина равна Z_M , как было показано на примере иттрия и церия [390].

2. Зависимость (6.14) имеет единственный максимум [391], который находят из условия

$$\sum_{i=1}^n (n - \mu - i) b_i h^{-i} = 0. \quad (6.15)$$

В общем случае ($n \geq 5$) это уравнение алгебраически не решается, и поэтому величину $\overline{\text{pH}}$, соответствующую максимальной сорбции ($\bar{\epsilon}_{\text{макс}}$), невозможно точно выразить через константы протолиза $\{b\} = b_2, b_3, \dots, b_n$ (константы обмена $\{k\} = k_1, \dots, k_n$ в решение, каким бы оно ни было, не входят).

Физически ясное решение получается только для $n=3$ ($\mu=1$):

$$\overline{\text{pH}} = -\lg \bar{\gamma},$$

$$\text{где } \bar{\gamma} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}.$$

Вероятно, неплохим приближением для систем с большим числом сортов может служить сходным образом построенное выражение [373], где $\bar{\gamma} = \sqrt[n-1]{b_n}$, которое тем лучше подходит, чем симметричнее изотерма ($Z_M = \mu$).

В общем случае должен выполняться баланс форм в системе при любых условиях сорбируемости:

$$\Phi_n = \sum_{i=1}^{Z_M} \bar{\Phi}_i + \sum_{i=1}^n \Phi_i,$$

где Φ_n — исходное абсолютное количество микрокомпонента (до внесения сорбента в систему).

Если по определению

$$\bar{\epsilon} = \frac{\Phi_n - \sum_{i=1}^n \Phi_i}{\sum_{i=1}^n \Phi_i},$$

то

$$(\bar{\epsilon} + 1) \sum_{i=1}^n \Phi_i = \Phi_n = \text{const.}$$

После дифференцирования по h несложно получить уравнение:

$$\frac{H'_0}{H_0} h = 2,3 \left(\frac{\partial \lg \Phi_{Z_{M+1}}}{\partial \text{pH}} + \frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \text{pH}} \cdot \bar{S} \right), \quad (6.16)$$

где

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \frac{\Phi_i}{\Phi_{Z_{M+1}}}; \quad \bar{S} = \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon} + 1};$$

форма $\Phi_{Z_{M+1}}$ в соответствии с аквакислотной моделью нейтральная.

Преобразовав левую часть этого соотношения, получим

$$\frac{H'_0}{H_0} h = \frac{\sum_{i=1}^n b_i (n - \mu - i) h^{-i}}{\sum_{i=1}^n b_i h^{-i}}. \quad (6.17)$$

Отсюда видно, что в точке максимума изотермы, где по определению $\partial \lg \bar{\epsilon} / \partial \text{pH} = 0$, равна нулю и левая часть уравнения (6.16), потому что числитель дроби (6.17) равен нулю в соответствии с уже найденным условием максимума (6.15), а знаменатель в нуль никогда не обращается. Следовательно, в точке максимума $\partial \lg \Phi_{Z_{M+1}} / \partial \text{pH} = 0$, т.е. концентрация нейтрального сорта проходит через экстремум (максимум). Если снять условие, что нейтральный сорт не сорбируется, и положить $k_{Z_{M+1}} > 0$, то эта поправка не внесет никаких изменений в следствия модели, кроме

$$\bar{\eta}' = \bar{\eta} + [m] k_{Z_{M+1}} b_{Z_{M+1}}.$$

Увеличение параметра $\bar{\eta}'$ может привести только к возрастанию величины $\bar{\epsilon}_{\text{макс}}$, но оставляет без изменений $\bar{\text{pH}}$. Более того, если принять, что $\bar{\eta} = [m] \sum_{i=1}^{Z_M} k_i b_i = 0$; $k_{Z_{M+1}} \neq 0$; $k_{Z_{M+q}} = 0$, где $q > 1$, т.е. если допустить, что

по закону Генри сорбируется только нейтральный сорт, то тем самым отбрасываются все ионообменные реакции («каналы»), перехода сорбата в коллектор, и ионитная природа твердой фазы вообще становится ненужной для объяснения сорбции. Поглощение молекул Φ_{Z_M+1} можно было бы истолковать как «растворение» одного оксигидрата вида $[M(H_2O)_{\vartheta-Z_M}(OH)_{Z_M}]^0$ в другом (в коллекторе) при любой «топографии» — поверхностной или объемной. Подобная модель включает известные процессы: молекулярную сорбцию и в какой-то мере координационное соосаждение [372, 392]. Важным формальным следствием проведенного анализа явилось то, что закономерность любого процесса, удовлетворяющего условию $\bar{\eta} = 0$, $k_{Z_M+1} \neq 0$, подчиняется уравнению прежнего вида:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{\eta}^0 h^\mu}{\sum_{i=1}^n b_i h^{n-i}}$$

где $\bar{\eta}^0 = [m]k_{Z_M+1}b_{Z_M+1}$.

Поглощение неоднородного сорбата неионогенными материалами бесспорно установлено в некоторых работах школы И. Е. Старика [193] и др. [197, 393]. Анализ показал, что сорбция на неионогенных материалах согласуется с видом уравнения (6.14) (один максимум, не зависящий от материала сорбента). К объяснению этого факта можно подойти двояко: либо неионогенные материалы покрываются тонким слоем структурированной воды [394—396], молекулы которой способны диссоциировать в соответствии с оксикислотной моделью, либо сорбируются нейтральные формы Φ_{Z_M+1} , что не предполагает у сорбента наличия ионитных функций. Не исключена возможность, что на самом деле осуществляются оба процесса, причем «вес» (представительность) оксикислотной модели зависит от поляризующих свойств поверхности твердой фазы.

Одними статическими опытами невозможно раскрыть «тонкую структуру» параметра $\bar{\eta}$: он является некоторым инвариантом системы наряду с \overline{pH} , K_M или K_μ и его можно опытно определить.

Максимум $\bar{\varepsilon}$ — рН-изотермы вряд ли можно связывать с достижением ПР гидроокиси сорбата $M(OH)_{Z_M}$.

Анализ показал, что при значении $pH = \overline{pH}$ концентрация формы Φ_{z_M+1} (соответствующая этой гидроокиси) проходит через максимум, но отсюда нельзя делать вывод, что это максимум, который следует из собственной растворимости соединения $M(OH)_{z_M}$. Понятие наивысшей концентрации формы Φ_{z_M+1} , очевидно, допустимо использовать и в том случае, когда еще не существует фаза $M(OH)_{z_M}$ вследствие низкой концентрации микрокомпонента. Иными словами, если pH не зависит от $[\Phi_{II}]$ и определяется природой сорбата (константами $\{b\}$), то в выражении для произведения растворимости гидроокиси:

$$PR = [M^{z_M+}] [OH^-]^{z_M} = [\Phi_I] [K_w \exp 2,3 \overline{pH}]^{z_M}$$

окажутся строго фиксированными две величины: PR и \overline{pH} ; казалось бы, что концентрация негидролизованной формы Φ_I должна следовать отсюда единственным образом, а она, вообще говоря, в пределах выполнения закона Генри произвольна и зависит от выбора исходной концентрации микрокомпонента $[\Phi_{II}]$ и количества сорбента в системе $[m]$. Этот вывод согласуется с сомнениями Ю. П. Давыдова [397].

Самым главным итогом проведенного анализа является убеждение в том, что существование максимума на \overline{pH} -изотерме в общем случае не связано с обязательным образованием коллоидов и не является достаточным признаком их участия в сорбции.

3. Вернемся к соотношению $\vartheta = Z_M + \mu = n - 1$, рассматривая только гексаквакомплексы ($\vartheta = 6$). Исходя из этого условия, можно составить своеобразную матрицу совместимости форм гидролизованных мономеров:

$$\left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \begin{Bmatrix} 2 \\ 1 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 2 \\ 2 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 2 \\ 3 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 2 \\ 4 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 2 \\ 5 \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} 3 \\ 1 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 3 \\ 2 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 3 \\ 3 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 3 \\ 4 \end{Bmatrix} & 0 \\ \begin{Bmatrix} 4 \\ 1 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 4 \\ 2 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 4 \\ 3 \end{Bmatrix} & 0 & 0 \\ \begin{Bmatrix} 5 \\ 1 \end{Bmatrix} & \begin{Bmatrix} 5 \\ 2 \end{Bmatrix} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right],$$

предполагая, что аквакислоты образуют в действительности только двух-, трех- и четырехвалентные ионы металлов. В этой таблице, например, элемент $\left\{ \begin{smallmatrix} 2 \\ 4 \end{smallmatrix} \right\}$ следует понимать как коллектив частиц, состоящий из двух сортов сорбирующихся ионов и четырех несорбирующихся. В разных частях изотермы относительные количества этих сортов различны; кроме того, «началом» множества всегда является состояние Φ_1 , и поэтому варианты $\left\{ \begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\}$ $\left\{ \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\}$ и т. д. для $Z_M \geq 2$ считаем нереализующимися. В этой систематике предусмотрено двойственное поведение нейтрального сорта $\Phi_{Z_M+1} = [M(H_2O)_{8-Z_M}(OH)_{Z_M}]^0$, который может признаваться сорбирующимся или нет в зависимости от свойств коллектора. В связи с этим возможно своеобразное вырождение (эти состояния заключены в пунктирную рамку). Например, элемент $\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 3 \end{smallmatrix} \right\}$ можно истолковать как 3 катиона, 2 аниона и нейтральный несорбирующийся сорт либо как 2 аниона, нейтральный сорбирующийся сорт и 3 аниона. Из этой же таблицы видно, что множество с $n=4$ с учетом вырождения $\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\}$ реализуется тремя способами, с $n=5$ — пятью, с $n=6$ и $n=7$ — шестью способами. Естественно, что знание исходного состояния микрокомпонента $\Phi_1 = [M(H_2O)_6]^{2M+}$, что бывает часто заранее известно, снижает неопределенность задачи, если к тому же известно n . Но до конца устранить следствия вырождения могут только сведения о поведении нейтрального сорта.

Таким образом, по одному виду $\bar{\epsilon}$ — рН-изотермы невозможно однозначно установить не только природу перехода микрокомпонента в коллектор (пункт 2), но и сортовой состав неоднородного сорбата: всегда следует считаться с формально совместимыми процессами и моделями [398—403].

6.6. Пути усложнения аквакислотной модели

Результаты, полученные в предыдущем параграфе, имеют скорее «предостерегающий» и «терапевтический» [259, с. 25] характер, нежели конструктивный: в чистом виде аквакислотная модель вряд ли где-нибудь реализуется. Однако польза подобного анализа несомненна.

Оказалось, что куполообразный вид изотермы с необходимостью следует уже из самых элементарных представлений, например $n=3$ ($\mu=1$, $Z_M=1$), без учета полимеризации или какой-либо другой агрегации сорбата. После установления идеальной картины явления можно посмотреть, каким образом «отзовется» аквакислотная модель на включение дополнительных условий, которые не были учтены при выводе исходной формулы.

1. В действительных системах с оксигидратами невозможно устранить присутствие и влияние фонового электролита, роль которого в подобных системах во многом не ясна. Если одновременно с ионами примеси в обмене на ионы водорода принимают участие ионы электролитического фона (при постоянной его величине), то это проявится как снижение формального заряда поглощенных ионов сорбата: $\bar{z} = Z_M - \Delta$. Введя эту поправку в изотерму (6.14), получим уравнение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{\eta}'' h^{\mu+\Delta}}{\sum_{i=1}^n b_i h^{n-i}},$$

где $0 < \Delta < Z_M$, а $\bar{\eta}''$ включает кажущиеся константы обмена при условии, что часть центров коллектора находится в «металлической» форме. Очевидно, что и в этом случае изотерма сохраняет свою куполообразную форму с одним максимумом. Для простоты считаем, что в области максимума $\Delta \approx \text{const}$. Тогда, исходя из условия $\bar{\partial}\varepsilon/\partial h = 0$, перейдем к уравнению для отыскания \bar{h} :

$$\mu + \Delta = n - \frac{\sum_{i=1}^n i b_i h^{n-i}}{\sum_{i=1}^n b_i h^{n-i}} = \varphi(h),$$

откуда видно, что:

$$h \rightarrow 0; \quad \varphi(h) \rightarrow 0;$$

$$h \rightarrow \infty; \quad \varphi(h) \rightarrow n - 1 = Z_M + \mu,$$

что также определяет единственность максимума. Вопрос о его смещении по оси рН остается пока открытым. Так как $n - 1 > \mu + \Delta$, то максимум $\bar{\varepsilon}$ — рН-изотермы

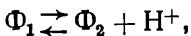
при сохранении ее общего куполообразного вида должен сместиться несколько влево, но этот прогноз нельзя считать обязательным в силу произвольности выбора поправки Δ .

Если допустить, что характер распределения микрокомпонентов в значительной степени связан с «потерей индивидуальности» нуклида при образовании псевдоколлоидов, то этому предположению можно противопоставить, например, данные Беллони [197] или В. И. Плотникова [190, 192]. Из аквакислотной модели следует, что максимум $\bar{\epsilon}$ — рН-изотермы при прочих равных условиях связан только с природой микрокомпонента, но не зависит от вещества сорбента. Потеря индивидуальности должна была бы привести к тому, что расположение $\bar{\epsilon}$ — рН-изотерм на оси рН для всех нуклидов, образующих псевдоколлоиды, было бы раз и навсегда заданным, отображая распределение не столько микрокомпонента, сколько продуктов выщелачивания стенок сосуда.

2. Вывод о независимости величины рН от свойств сорбента справедлив только в том случае, когда степень «внутренней» диссоциации функциональных групп коллектора α не включается в решение. Если неоднороден не только сорбат, но и сорбент в смысле существования зависимости $\alpha = \alpha(\text{pH})$, то это должно отразиться на величине $\bar{\text{pH}}$: решение должно включить и параметры, характеризующие твердую фазу.

Большой интерес представляет вопрос о том, какой интервал значений рН можно считать соответствующим выполнению уравнения (4.28), которое служит асимптотой левой ветви любой куполообразной изотермы. Иными словами, как можно «уловить» с помощью сорбционной методики начало гидролиза, если известен заряд микрокомпонента в кислой среде? В силу того, что до сих пор не существует строгого определения понятия «начало гидролиза», невозможно дать однозначный критерий для соответствующей точки оси рН. В этом можно убедиться, если вернуться к аквакислотной модели.

Оценим влияние только одной первой ступени протолита:



составим сорбционное отношение для этого случая:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{\eta}h^{-Z_M}}{1 + \gamma_1 h^{-1}}.$$

Если $1 + \gamma_1 h^{-1} \approx 1$, то $P_B = \partial \lg \bar{\varepsilon} / \partial \text{pH} = Z_M$, что соответствует сорбции однородного сорбата. При построении изотермы невозможно установить резкую границу, когда вступает в силу неравенство $P_B < Z_M$, так же как нельзя указать «естественную» меру приближения $1 + \gamma_1 h^{-1} \approx 1$.

Уравнение левой ветви $\lg \bar{\varepsilon} - \text{pH}$ -изотермы выглядит следующим образом:

$$\lg \bar{\varepsilon} = \lg \bar{\eta} + Z_M \text{pH} - \lg(1 - \gamma_1 h^{-1}).$$

Последний член в этом равенстве влияет на степень отклонения изотермы вниз. Если это отклонение заметно даже на графике («на глаз») как некоторое начало искривления изотермы $\lg \bar{\varepsilon} = \lg \bar{\eta} + Z_M \text{pH}$, то, приписывая этому моменту значение $\text{pH} = \text{pH}' (h = h')$, получаем следующую меру отклонения:

$$\begin{aligned} \lg \delta' &= (\lg \bar{\eta} + Z_M \text{pH}') - [\lg \bar{\eta} + Z_M \text{pH}' - \lg(1 + \gamma_1 h^{-1}')] = \\ &= \lg(1 + \gamma_1 h^{-1}'), \end{aligned}$$

следовательно, $\delta' = 1 + \gamma_1 h^{-1}'$. Поскольку использованы логарифмические координаты, то, полагая $\lg \delta' = \Delta'$ и считая, что $\gamma_1 h^{-1}'$ достаточно мало по сравнению с единицей, получаем $\Delta' \approx 0,434 \gamma_1 h^{-1}'$, следовательно,

$$\text{pH}' \approx p\gamma_1 + \lg(2,3\Delta'),$$

откуда видно, что понятие pH «начала гидролиза» (pH') не зависит от свойств сорбента, но включает характеристику сорбата и связано с величиной Δ' , которая определяется субъективно как «начало отклонения» от асимптоты. Связь величины Δ' с параметрами системы в общем случае остается неизвестной.

Иногда, несмотря на явное влияние слагаемого $\lg \delta'$, общий вид графика левой ветви выглядит линейным;

$$\lg \bar{\varepsilon} = \lg \bar{\eta} + Z_M \text{pH} - \lg \delta' \approx \bar{a} + \bar{b} \text{pH},$$

где \bar{a} и \bar{b} — эмпирические коэффициенты.

Поставим следующие вопросы: а) каким образом связан коэффициент \bar{b} с теоретическими параметрами системы? б) какой размер отклонения параметра \bar{b} от

его предельного значения $\bar{b}_{\text{макс}} = Z_M$ следует считать существенным?

Отвечая на первый вопрос, обратимся к методу интегральной квадратичной аппроксимации, положив сначала

$$\lg(1 + \gamma_1 h^{-1}) \approx 0,434\gamma_1 \exp 2,3 pH.$$

Будем искать коэффициент \bar{b} линейного приближения:

$$\lg \bar{\eta} + Z_M pH - 0,434\gamma_1 \exp 2,3 pH \approx \bar{a} + \bar{\beta} pH.$$

Проведя нужные вычисления, получим выражение

$$\bar{b} = \frac{(0,869 \exp 2,3 \bar{pH}) (\xi'_0 \operatorname{sh} \xi' - \xi' \operatorname{ch} \xi') + \Delta pH \cdot \bar{pH} (\lg \bar{\eta} + Z_M)}{\Delta pH (\bar{pH}^2 - \bar{pH})}$$

Здесь $\bar{pH} = \frac{pH_1 + pH_2}{2}$, где pH_1 и pH_2 — крайние значения интервала, на котором ищется приближение:

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1; \quad \bar{pH} = \frac{pH_1^2 + pH_1 pH_2 + pH_2^2}{3};$$

$$\xi' = 2,3 (pH_2 - \bar{pH}) = 2,3 (\bar{pH} - pH_1);$$

$$\xi'_0 = 0,434 - (1 + 0,434\gamma_1) \bar{pH}.$$

Если исходить из того, что pH_1 определяется физическими возможностями системы и находится в такой области, когда заведомо выполняется условие $\partial \lg \bar{\epsilon} / \partial pH = Z_M$, то из полученного выражения для \bar{b} видно, что величина этого параметра зависит от свойств сорбента ($\bar{\eta}$), свойств сорбата (γ_1) и выбранного интервала pH (при фиксированном pH_1 — от pH_2). Если проводить расчеты (например, методом наименьших квадратов) для группы экспериментальных точек, полученных на некотором интервале pH , передвигая всякий раз верхнюю границу интервала (прибавляя от расчета к расчету по новой точке, расширяя интервал ΔpH за счет перемещения pH_2 вправо), то после нескольких шагов можно получить такое значение параметра \bar{b} , которое будет значительно отличаться от $\bar{b}_{\text{макс}} = Z_M$. Именно этот момент и целесообразно считать «концом» однородной $\bar{\epsilon}$ — pH -изотермы и «началом» проявления неоднородности сорбата. Чтобы исключить субъективный фактор при

оценке значимости этого отклонения, следует рассматривать эту задачу статистически, полагая, что ожидаемое значение \bar{b} равно Z_M , а наблюдаемые значения составляют результаты вычислений для n' точек, $(n'+1)$, $(n'+2)$, ..., $(n'+x)$, где n' — некоторое «начальное» количество точек, находящихся в заведомо однородной области; x — некоторая критическая точка, учет которой при вычислении параметра \bar{b} дает результат, значительно отличающийся от Z_M .

Таким образом, вряд ли целесообразно применять понятие «начало проявления» неоднородности (или гидролиза в частном случае), потому что оно либо зависит от субъективно оцениваемого фактора $\Delta' \equiv \lg \delta'$, либо даже при использовании статистически объективных критериев зависит от свойств не только сорбата, но и сорбента.

3. Еще одно усложнение аквакислотной модели — полимеризация гидролизованных аквакомплексов [47, 91, с. 381; 268; 404—406]. Пусть в водном растворе находится гексааквакомплекс Z_M -зарядного катиона, который ступенчато диссоциирует как аквакислота. В качестве простейшего примера рассмотрим только следствия димеризации [407]. Примем, что продукты протолиза (гидролиза) могут взаимодействовать между собой, объединяясь в оляционные димеры даже с помощью только одного ол-мостика. Общая картина взаимосвязи форм изображена на схеме (рис. 6.2), где приведен возможный вариант. В концентрационном приближении на основании закона действующих масс справедливы равенства:

$$\gamma_i = \frac{\Phi_i h}{\Phi_{i-1}}; \quad \chi_{ij} = \frac{\Phi_{ij}}{\Phi_i \Phi_j}; \quad \omega_{ij} = \omega_q = \frac{\Phi_{ij} h}{\Phi_{(i-1)j}}.$$

Здесь Φ_i и Φ_{ij} — абсолютное количество молей данного сорта; по некоторым соображениям удобнее независимо нумеровать константы типа ω : индекс q принимает значения от 1 до $2\Phi - 2$; кроме того, примем, что если димеризуются разноименно заряженные ионы, то происходит немедленная компенсация зарядов «внутри» димера:

$$\begin{aligned} \Phi_1 + \Phi_3 &= \Phi_{13} = \Phi_{22}; \\ 2\Phi_2 &= \Phi_{22}. \end{aligned}$$

В общем случае

$$\Phi_{ij} \equiv \Phi_{(i \pm f)(j \mp f)} \equiv \Phi_{(j \mp f)(i \pm f)}, \quad (6.18)$$

где f — произвольное целое положительное число (элементы с нулевыми и отрицательными индексами не существуют).

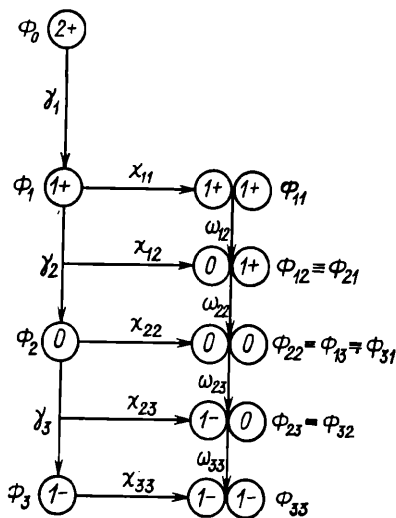


Рис. 6.2. Пример коллектива различно сорбирующихся форм неоднородного сорбата: мономеров и димеров. Кружки с зарядами и символами — ионы аквакислоты (мономеры и димеры); вертикальные стрелки указывают направление протолиза, горизонтальные — оляции; γ_i , χ_{ij} , ω_{ij} — константы этих процессов.

Для n мономеров справедливы следующие утверждения: $n = Z_M + \mu + 1 = \vartheta + 1$; наибольшее число констант типа γ : $n - 1 = \vartheta$; число неповторяющихся оляционных констант χ : $2n - 3 = 2\vartheta - 1$; число неповторяющихся констант типа ω : $2n - 4 = 2\vartheta - 2$; максимальное общее число сортов частиц не превышает $n_\Sigma = n + (n - 1) + (n - 2) = 3n - 3 = 3(Z_M + \mu) = 3\vartheta$. Приведенные соотношения включают наибольшее число констант и сортов, но практически редко бывает, чтобы в «обычном» интер-

вале рН все координированные аквогруппы проявили себя как кислотно-функционирующие центры.

Составим сорбционное отношение:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{M}_I + 2\bar{M}_{II}}{M_I + 2M_{II}}. \quad (6.19)$$

Здесь \bar{M}_I и \bar{M}_{II} — абсолютное количество молей мономеров и димеров в фазе ионита в водородной форме; M_I и M_{II} — равновесное абсолютное количество мономеров и димеров в растворе. При определении значений \bar{M}_{II} и M_{II} следует учитывать своеобразную «радиометрическую» эквивалентность, которая, например, для димеров выражается в коэффициенте 2*. Это уравнение можно преобразовать:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_I \left(\frac{1 - \nu}{1 - \bar{\nu}} \right) = \varepsilon_I F, \quad (6.20)$$

где

$$\varepsilon_I = \frac{\bar{M}_I}{M_I}; \quad \nu = \frac{2M_{II}}{M_I + 2M_{II}}; \quad \bar{\nu} = \frac{2\bar{M}_{II}}{\bar{M}_I + 2\bar{M}_{II}};$$

физический смысл этих величин ясен: ε_I — коэффициент автономного распределения мономеров; ν и $\bar{\nu}$ — доли димеров в растворе и твердой фазе. Если $\nu \approx 0$ и $\bar{\nu} \approx 0$, то $\bar{\varepsilon} \approx \varepsilon_I$, что представляет задачу распределения микрокомпонента в уже рассмотренной аквакислотной модели.

Уровень величин ν и $\bar{\nu}$ при прочих равных условиях несомненно связан только с концентрацией микрокомпонента в растворе, потому что вероятность оляции определенных гидролизованных форм при их стабилизированных концентрациях не зависит от рН, и наоборот: при фиксированном рН димеризация развивается с увеличением частоты соударений частиц и, значит, с повышением концентрации микрокомпонента. Поэтому, пользуясь уравнением (6.20), можно качественно исследовать задачу о миграции максимума $\bar{\varepsilon}$ — рН-изотермы при условии $\nu \neq 0$ и $\bar{\nu} \neq 0$, что вызывается повышением концентрации микрокомпонента в растворе [196, 352, 408].

* В статье [407] допущена ошибка: следует писать коэффициент 2, а не 1/2.

Продифференцируем изотерму по рН:

$$\frac{\partial \ln \bar{\epsilon}}{\partial \text{pH}} = \frac{\partial \ln \epsilon_I}{\partial \text{pH}} + \frac{\partial \ln F}{\partial \text{pH}}. \quad (6.21)$$

В точке максимума этой изотермы выполняется равенство $\partial \lg \epsilon / \partial \text{pH} = 0$, которое совместимо только с одной из трех групп соотношений:

$$\left. \begin{array}{l} \text{А. } \frac{\partial \ln \epsilon_I}{\partial \text{pH}} = \frac{\partial \ln F}{\partial \text{pH}} = 0; \\ \text{Б. } \frac{\partial \ln \epsilon_I}{\partial \text{pH}} > 0; \quad \frac{\partial \ln F}{\partial \text{pH}} < 0; \\ \text{В. } \frac{\partial \ln \epsilon_I}{\partial \text{pH}} < 0; \quad \frac{\partial \ln F}{\partial \text{pH}} > 0; \end{array} \right\} \left| \frac{\partial \ln \epsilon_I}{\partial \text{pH}} \right| = \left| \frac{\partial \ln F}{\partial \text{pH}} \right|.$$

В самом простом случае для небольших величин v и \bar{v} , когда возникают уже непренебрежимые, но еще достаточно малые оляционные взаимодействия, было показано [407], что

$$\ln F \approx \bar{v} - v.$$

Отсюда видно, что сдвиг максимума $\bar{\epsilon}$ —рН-изотермы вправо по оси рН физически вполне вероятен и осуществляется при условии

$$\frac{\partial \ln F}{\partial \text{pH}} \approx \frac{\partial \bar{v}}{\partial \text{pH}} - \frac{\partial v}{\partial \text{pH}} > 0,$$

т.е. тогда, когда доля димеров, перешедших в твердую фазу с изменением рН, растет быстрее, чем в растворе. Это может быть, если димеры сорбируются лучше мономеров. Следствия оляционной димеризации подробно рассмотрены в работе [407], выводы которой согласуются с мнением и других авторов [196].

4. Все следствия аквакислотной модели, полученные в этом параграфе, основывались на том предположении, что между всеми формами частиц неоднородного сорбата существует подвижное равновесие. Если оно нарушается, например, при введении сорбента в систему, то восстанавливается за время, сопоставимое с временем установления сорбционного равновесия.

Опыт радиохимических исследований говорит, что на уровне микроконцентрации не только наблюдается за-

медление процессов протонирования [369, 371], но и сама традиция предварительной многочасовой выдержки исходных растворов при исследовании состояния микрокомпонентов [409, 410] свидетельствует о том, что даже прямые процессы в этих системах (гидролиз с последующим возможным взаимодействием) далеко не мгновенны. Можно наложить на аквакислотную модель условие практической необратимости гидролитических процессов. Прием исследования здесь таков. После того как в раствор с определенным значением рН внесли соль микрокомпонента (примесь) и до конца прошли все процессы, связанные с функционированием аквакислоты (образовался неоднородный сорбат: Φ_1, Φ_2, \dots , и т. д.), т. е. установилось эмпирическое равновесие, в систему вносят сорбент и определяют ϵ — рН-изотерму. Было показано, что и в этом случае вид изотермы остается куполообразным [372], но возможно возникновение нескольких максимумов или седлообразных точек. Логарифмический угловой коэффициент левой ветви изотермы сохраняет прежний физический смысл, а модуль коэффициента правой ветви увеличивается на единицу.

Эти исследования еще нельзя считать законченными, равно как и то, что причина замедленности реакций протонирования остается совершенно непонятной. Не исключена возможность, что в данном случае допускается необоснованная экстраполяция кинетических закономерностей и соответствующих констант на область малой концентрации. Как известно [364, с. 163], при этом переходе существенно изменяются механизм реакции и ее порядок, а это приводит не только к изменению кинетической константы, но даже к изменению ее размерности.

5. Если когда-нибудь в последующем удастся разработать методы однозначного идентифицирования форм частиц сорбата в аквакислотной модели любой сложности с включением не только димеров, но и более крупных ассоциатов, то практическое использование громадного числа пусть даже точно определенных констант протолиза, оляции, оксоляции и сорбции может представить большие трудности, чем эмпирическое описание. Следует ожидать, что развитие теории ϵ — рН-изотерм пойдет по пути отыскания корреляций между этими константами на основании статистических соображений или идей симметрии, присущей элементарным актам, или,

наконец, квантовохимических расчетов [411, 412]. Если будет установлено, что константы типа $\{b\}$, $\{k\}$, $\{\chi\}$ и $\{\omega\}$ закономерно связываются (внутри каждой последовательности), то тогда параметры этих зависимостей (которых должно быть значительно меньше упомянутых констант) будут представлять собой коллективные инварианты $\bar{\epsilon}$ — рН-изотерм.

6.7. Роль фонового электролита и комплексных соединений

Опыт показывает, что сорбция ионной примеси и радиоколлоидов по-разному зависит от изменения концентрации фонового электролита [193, с. 36]. Описаны случаи, когда радиоколлоидные микрокомпоненты при повышении концентрации электролита лучше сорбировались твердым коллектором [413]. В то же время, основываясь на законе действующих масс, следовало бы сделать противоположное предсказание [160, 324]. В целом этот вопрос практически не изучен: очень мало опытных данных и не выдвинуто ни одной хорошо обоснованной гипотезы, объясняющей улучшение сорбции примеси с ростом концентрации фонового электролита.

Показано [414], что эмпирические зависимости вида

$$\bar{\epsilon} = BA_p^b \text{ и } \bar{\epsilon} = \frac{B'A_p}{b' + A_p}$$

выполняются в некоторых системах (^{144}Ce , вермикулит, NaNO_3 ; ^{106}Ru , MnO_2 , KCl). Вид этих соотношений объясняли постепенным изменением заряда коллоидных частиц, и качественный вывод соответствующих закономерностей, казалось бы, подтверждал эту мысль. Подобное объяснение все-таки нельзя считать удовлетворительным и окончательным: здесь необходимо учесть роль коагуляции, высаливания и других явлений [415, 416]; кроме того, ионы, склонные образовывать радиоколлоиды, являются, как правило, и хорошими комплексообразователями, поэтому не исключена возможность, что образование ассоциатов (в частности, нитратных и хлоридных) и даже нейтральных комплексов служит причиной возрастания молекулярной сорбции, которая наблюдалась в некоторых системах [193, с. 139].

Показано [417, 418], что увеличение концентрации комплексообразующих добавок в растворе снижает сорбцию

как ионных примесей, так и радиоколлоидов. Это явление хорошо объясняется на основании законов подвижного равновесия.

Систему с участием неоднородного сорбата в присутствии комплексообразующего вещества можно задать следующими параметрами:

$$[k] = k_1, k_2, \dots, k_n; \quad \{g\} = g_1, g_2, \dots, g_n.$$

Здесь $\{k\}$ — константы закона Генри для i -го сорта частиц при постоянной массе сорбента и постоянном pH раствора; $\{g\}$ — кажущиеся константы реакции вида



где Φ_i — i -я форма частиц неоднородного сорбата в растворе; Kompl — комплексообразующая добавка; $\widehat{\Phi}$ — закомплексованный сорбат в растворе. Последняя величина не снабжается никакими индексами, поскольку комплексное соединение микрокомпонента имеет определенный состав, и в ряде случаев в растворе присутствуют соединения с одинаковым количеством лигандов.

Концентрация ионов водорода, если они участвуют в i -м частном равновесии, включается в величину соответствующей константы $\{g\}$. Для определенности рассмотрим взаимодействие с трилоном Б — типичной примесью многих реальных радиохимических систем. Известно, что в этом случае реакция (6.22) протекает эквимольно [419]:

$$g_i = \frac{\widehat{\Phi}}{\Phi_i [\text{Kompl}]}. \quad (6.23)$$

Напишем сорбционное отношение в виде

$$\bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{\Phi}_i}{\widehat{\Phi} + \sum_{i=1}^n \Phi_i}.$$

Для упрощения задачи принимаем, что частицы всех незакомплексованных сортов сорбируются. Поправку на несорбирующуюся долю в дальнейшем всегда можно внести. Вводя, как и раньше, обозначение $\frac{[\text{Kompl}]}{[m]} = A$

и пренебрегая «расходом» комплексующего вещества на реакцию с микрокомпонентом, получаем формулу [420]:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{B_K}{1 + \bar{\beta}_A}, \quad (6.24)$$

где

$$B_K = \left(\sum_{i=1}^n k_i g_i^{-1} \right) \left(\sum_{i=1}^n g_i^{-1} \right)^{-1}; \quad \bar{\beta} = \left(\sum_{i=1}^n g_i^{-1} \right)^{-1};$$

здесь принято, что $[m]=1$.

В предельных случаях из закономерности (6.24) следует:

$$\lim_{A \rightarrow 0} \bar{\varepsilon} = B_K = \text{const}; \quad \lim_{A \rightarrow \infty} \bar{\varepsilon} = 0.$$

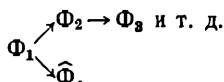
Кроме того, $\partial \ln \bar{\varepsilon} / \partial \ln A = -\bar{n}$, где \bar{n} , по Бьерруму, — функция образования, определенная в условиях рассматриваемой задачи в интервале $0 < \bar{n} < 1$.

Если $1 + \bar{\beta}A \approx \bar{\beta}A$, то

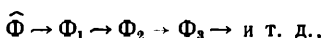
$$\lg \bar{\varepsilon} = G_k - \lg A, \quad (6.25)$$

где $G_k = \lg \frac{B_K}{\bar{\beta}}$. Эта формула совпадает с уже проверенной на опыте зависимостью для однородной системы. Угловой коэффициент зависимости (6.25) также получился равным единице в соответствии со стехиометрией реакции. Существуют экспериментальные данные, согласующиеся с видом уравнений (6.24) и (6.25) [420]. Показано, что сорбция ^{91}Y вермикулитом и ^{106}Ru двуокисью марганца в зависимости от концентрации трилона Б описывается изотермами этого типа. В опытах с иттрием при $\text{pH} = \text{const}$ ($6,5 \pm 0,1$ и $9,5 \pm 0,1$) угловой коэффициент $\partial \lg \bar{\varepsilon} / \partial \lg A$ оказался близким к единице, несмотря на то, что в этих условиях и в отсутствие комплексона иттрий уже обнаруживает признаки неоднородного сорбата [390]. Данные по рутению выявили существенную сорбционную неоднородность ($[m]=100$ мг/л, $[\text{KCl}]=3,3$ г/л, $t=19 \pm 1^\circ \text{C}$, концентрация трилона Б изменялась от 0,1 до 100 мг/л); угловой коэффициент $\lg \bar{\varepsilon}$ — pH-изотермы в области значений pH, близких к нейтральному, по-прежнему был нецелочисленным и малым: $P_B = 0,29 \pm 0,04$, а конкурентная зависимость (при разных значениях pH) имела вид (6.24). Чтобы учесть

одновременное влияние на сорбцию обоих факторов (рН и A), рассмотрим два направления комплексообразования: протолиз и образование комплексоната $\widehat{\Phi}$. И в том и в другом случае исходным состоянием является форма $\Phi_1 \equiv [M(H_2O)_6]^{z, m+}$:



Эту взаимосвязь можно представить и так, что переход микрокомпонента из одного соединения в другое, если включать сюда и форму Φ_1 , составляет один непрерывный ряд превращений:



если рассматривать состояние неоднородного сорбата, еще далекое от образования истинных коллоидов. Сорбционное отношение в этом случае можно представить в виде

$$\bar{\epsilon} = \frac{\bar{\eta}_1 h^{-Z_M}}{A\beta_0^{-1} + P_1}, \quad (6.26)$$

где

$$\bar{\eta}_1 = \sum_{i=1}^n k_i \gamma_i; \quad \beta_0 = \frac{\Phi_1 A}{\widehat{\Phi}}; \quad [m] = 1; \quad P_1 = \sum_{i=1}^n b_i h^{1-i},$$

откуда следует, например, для $n=5$ (включая $\widehat{\Phi}$, $\mu=1$):

$$2(\beta_0 + A)h + \beta_0 \gamma_1 = \beta_0 \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 h^{-2}.$$

Точка пересечения прямой линии и гиперболы ($\bar{\kappa}$) соответствует такой концентрации ионов водорода, для которой $\overline{pH} = -\lg \bar{\kappa}$. При этом очевидно, что с ростом концентрации комплексообразующего агента в системе величина \overline{pH} также растет. Это заключение не теряет общности при переходе к произвольному n .

Данные рис. 6.3 подтверждают полученный вывод: максимум $\bar{\epsilon}$ — рН-изотермы для системы с 100 мг/л трилона Б действительно сдвинут несколько вправо по оси рН. Подобный эффект отмечал также В. И. Плотников [192].

Если $pH = \text{const}$ в системе с переменной концентрацией комплексона, то

$$\frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \lg A} = - \frac{A}{A + \beta_0 P_I} \rightarrow -1$$

при должном значении A , что подтверждено на опыте [420]. Если допустить в этом примере, что в системе происходит димеризация (условно с участием сорта Φ_I), то

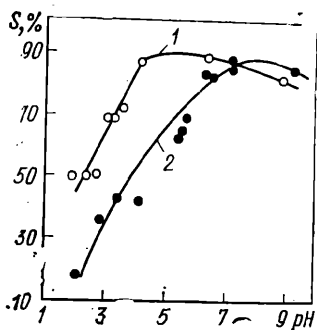


Рис. 6.3. Сорбция ^{106}Ru гидратированной двуокисью марганца в присутствии трилона Б концентрацией 1 мг/л (1) и 100 мг/л (2): $[m]_r = 100$ мг/л; $[\text{KCl}] = 3,28$ мг/л, $t = 19 \pm 1^\circ \text{C}$.

сорбционное отношение в присутствии комплексона примет вид:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{I\beta} \left(\frac{1 - \bar{\nu}_\beta}{1 - \nu_\beta} \right) = \epsilon_{I\beta} F_\beta,$$

где

$$\epsilon_{I\beta} = \frac{\beta_0 A^{-1} h^{-2} \bar{\eta}_{I\beta}}{1 + \beta_0 A^{-1} P_I}; \quad \bar{\nu}_\beta = \frac{R_\beta r \hat{\Phi} A^{-1} h^{-2}}{1 + R_\beta r \hat{\Phi} A^{-1} h^{-2}};$$

$$\nu_\beta = \frac{R_\beta \tilde{\rho} \hat{\Phi} A^{-1} h^{-1}}{1 + R_\beta \tilde{\rho} \hat{\Phi} A^{-1} h^{-1}}; \quad R_\beta = 2\beta_0 \chi_{01} \gamma_1; \quad \tilde{\rho} = \frac{P_{II}}{A\beta_0^{-1} + P_I};$$

$$P_{II} = 1 + \omega_1 h^{-1} + \dots + (\omega_1, \dots, \omega_{2n-4}) h^{-(2n-4)};$$

$$r = \frac{\bar{\eta}_{II\beta}}{\bar{\eta}_{I\beta}}$$

($\bar{\eta}_{II\beta}$ — константа сорбции димеров, аналогичная $\bar{\eta}_{I\beta}$) [407]. Дополнительный индекс β придан обозначениям, зависящим от присутствия комплексона.

Можно показать, что и в случае димеризации асимптотическое поведение этой изотермы будет таким же, как установлено опытом:

$$\frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \lg A} = - \frac{A}{A + \beta_0 P_I} - \frac{R_\beta r h^{-2} \hat{\Phi} (1 - \bar{n})}{R_\beta r h^{-2} \hat{\Phi} + A} +$$

$$+ \frac{R_\beta \tilde{\rho} h^{-1} \hat{\Phi} \left(1 - \bar{n} + \frac{A}{A + \beta_0 P_I} \right)}{R_\beta \tilde{\rho} h^{-1} \hat{\Phi} + A}.$$

Следовательно,

$$\lim_{A \rightarrow 0} \frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \lg A} = 0 - 1 + 1 = 0;$$

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \lg A} = -1 - 0 + 0 = -1,$$

поскольку и $\hat{\Phi}$ и \bar{n} являются ограниченными величинами.

6.8. Неоднородный сорбат. Выводы

Если атомы примеси входят в состав различных определенных или неопределенных ассоциатов, полимеров, комплексных и коллоидоподобных соединений, то сорбцию такого неоднородного микрокомпонента можно представлять и в брутто-смысле при любом разнообразии форм частиц сорбата. Если примесь радиоактивна, то отношение поглощенной активности к оставшейся в растворе $\bar{\epsilon}$ является простейшей функцией брутто-распределения; эту величину предлагается называть сорбционным отношением. Сорбция псевдо- и истинных коллоидов является частным случаем брутто-распределения. Самые общие представления об образовании псевдоколлоидов в растворах, где присутствуют продукты выщелачивания стенок стеклянных сосудов, и основанные на них расчеты приводят к выводу, что в тех случаях, когда микрокомпонент не сорбируется самими стенками, образование псевдоколлоидов практически не изменяет сорбционного отношения.

В растворах со значительным количеством фонового электролита или при относительно высокой concentra-

ции сорбата могут образовываться истинные радиокolloиды, природа которых сводится к аквакислотной модели (протолиз, оляция, оксоляция). На основании этой модели и представлений о неоднородном сорбате можно вывести закономерности, связывающие величину сорбционного отношения с параметрами системы: удельным содержанием массы сорбента, рН, концентрацией фонового электролита и комплексующих примесей. Эти формулы являются количественным выражением приемов Шуберта для различения ионного и коллоидного состояний микрокомпонентов в растворе, хотя во многих случаях они справедливы и для сложного ионного и субколлоидного состояний.

Системы с переменной массой сорбента подчиняются двухконстантной $\bar{\epsilon} - [m]$ -изотерме гиперболического типа, вид которой безотносителен к природе неоднородного сорбата при условии, что подвижная связь между его различными формами достаточно затруднена. В противном случае сохраняется справедливость обращенного закона Генри: связь $\bar{\epsilon}$ и $[m]$ остается линейной, поэтому независимость отношения $\bar{\epsilon}/[m]$ от массы сорбента еще нельзя считать признаком отсутствия гидролиза в системе.

Системы с изменяющимся рН раствора описываются $\bar{\epsilon} - \text{pH}$ -изотермой куполообразного вида с максимумом, расположение которого на оси рН не зависит от свойств сорбента (со слабокислотными, но специфичными или сильнокислотными обменными центрами), что является не только следствием аквакислотной модели, но и фактом, неоднократно отмеченным в радиохимической литературе. Если сорбируется нейтральный сорт, то в рамках этой же модели ионообменная функция твердой фазы не обязательна. Максимум $\bar{\epsilon} - \text{pH}$ -изотермы в соответствии с аквакислотной моделью не связан с достижением ПР гидроокиси сорбата $M(\text{OH})_{z_M}$, в общем случае не связан с обязательным образованием коллоидов и не является достаточным признаком их участия в сорбции. Куполообразность изотермы сохраняется и в случае одновременного участия в обмене катионов электролитического фона. Понятие «начало проявления неоднородности» (например, «начало гидролиза») либо лишено объективного содержания (при визуальном способе определения), либо выражается через параметры не

только сорбата, но и сорбента, что не позволяет использовать этот термин для однозначной характеристики неоднородности сорбата.

Простейшее усложнение аквакислотной модели — допущение димеризации гидролизированных ионов сорбата — имеет следствием перемещение максимума графика изотермы вправо по оси рН, что согласуется с литературными данными (И. Е. Старик и Ф. Л. Гинзбург), но противоречит выводам, основанным на понятии «рН начала осаждения». Поэтому обнаруженные особенности ϵ — рН-изотермы не отражают образования сорбционных коллоидов (псевдоколлоидов) в том случае, когда размеры частиц загрязнений достаточно велики, чтобы можно было говорить о потере химической индивидуальности микрокомпонента.

Примеры возрастания сорбции с повышением концентрации фонового электролита в растворе можно объяснить ступенчатой перезарядкой нейтральных частиц радиоколлоида, что сводится к изотерме гиперболического типа. Влияние комплексующей примеси на неоднородный сорбат также описывается двухконстантной гиперболической изотермой $\bar{\epsilon} - A$ в растворах с переменным значением рН.

Список литературы

1. **Ratner A.** Contribution to the theory of adsorption of radioactive elements on polar crystals. — «Acta Physicochim. URSS», 1936, v. 4, No. 6, p. 889.
2. **Белоусова М. Я.** Автореферат канд. дис. М., 1970.
3. **Glemser O.** Ergebnisse und Probleme von Verbindungen der Systeme Oxid — Wasser. — «Angew. Chemie», 1961, Bd. 73, Nr. 24, S. 785.
4. **Глушкова В. Б., Суглобов Д. Н.** Инфракрасные спектры продуктов взаимодействия Nd_2O_3 , с водой. — «Журн. структ. химии», 1965, т. 6, № 6, с. 837.
5. **Дворникова Л. М.** Термографическое исследование гидроокисей некоторых редкоземельных элементов. — В кн.: Труды молодых ученых Саратовск. ун-та. Вып. хим. Саратов, 1965, с. 92.
6. **Die Struktur von Dirheniumdihydratoheptoxid $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ — Ein neuer Typ von Wasserbindung in einem Aquoxid.** — «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1970, Bd. 376, Nr. 1, S. 87. Auth.: Beyer H., Glemser O., Krebs V. e. a.
7. **Кабанов В. Я., Чуваев В. Ф.** Исследование состояния воды в желтой вольфрамовой кислоте методами ИК-спектроскопии и ЯМР. — «Журн. физ. химии», 1964, т. 38, № 5, с. 1317.
8. **Гривцов А. Г.** О структурировании жидкостей у поверхности твердого тела. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, № 4, с. 868.
9. **Неймарк И. Е.** Силикагель, свойства, применение и методы его получения. — «Успехи химии», 1956, т. 25, № 6, с. 748.
10. **Стрелко В. В., Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.** Исследование состояния жидкостей в гелях поликремневой кислоты методом ЯМР. — «Теорет. и эксперим. химия», 1967, т. 3, № 2, с. 263.
11. **Формы адсорбированной и структурной воды на поверхности дисперсных кремнеземов.** — «Докл. АН СССР», 1971, т. 201, № 4, с. 913. Авт.: Тертых В. А., Павлов В. В., Машенко В. М., Чуйко А. А.
12. **Золотарев В. М., Кисловский Л. Д., Рискин И. В.** Исследование гидратов окиси железа по инфракрасным спектрам. — В кн.: Оптика и спектроскопия. В 2-х т. Т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963, с. 271.
13. **Parks G. A.** The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. — «Chem. Revs», 1965, v. 65, No. 2, p. 177.
14. **Drost-Hansen W.** Structure of water near solid interfaces. — «Industr. and Engng Chem.», 1969, v. 61, No. 11, p. 10.

15. Lange R. K. The characterization of molecular water on silica surfaces. — «J. Colloid Sci.» 1965, v. 20, No. 3, p. 231.
16. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ. М., Госстройиздат, 1959.
17. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., «Наука», 1970.
18. Weiser H. B., Milligan W. O. The constitution of colloidal systems of the hydrous oxides. — «Chem. Revs», 1939, v. 25, No. 1, p. 1.
19. Блюменталь У. Б. Химия циркония. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
20. Зайцев Л. М. О гидроокисях циркония. — «Журн. неорган. химии», 1966, т. 11, № 7, с. 1684.
21. О составе гидроокиси титана. — Журн. неорган. химии», 1969, т. 14, № 9, с. 2307. Авт.: Лимарь Т. Ф., Савоськина А. И., Андреева В. И., Манк В. В.
22. К вопросу о строении оловянных кислот. — «Журн. структ. химия», 1970, т. 11, № 4, с. 772. Авт.: Фабричный П. Б., Бабешкин А. М., Портяной В. А., Несмеянов А. Н.
23. Влияние гидротермальной обработки в автоклаве на структуру и адсорбционные свойства силикагеля. — «Коллоидн. журн.», 1964, т. 26, № 5, с. 529. Авт.: Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т. и др.
24. Wirzing G. Untersuchungen am System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ im nahen Ultrarot. — «Naturwissenschaften», 1963, Bd. 50, Nr. 13, S. 466.
25. Churms S. The effect of pH ion-exchange properties of hydrated alumina. Part II. Kinetics of exchange. — «J. S. Afric. Chem. Instn.», 1966, v. 19, No. 2, p. 108.
26. Study of the nature of surfaces with polar molecules. II. The adsorption of water on aluminas. — «J. Catalysis», 1963, v. 2, No. 1, p. 1. Auth.: De Boer J. H., Fortuin J. M. H., Lippens B. C. e. a.
27. Виноградов Е. Е., Самойлов О. Я., Азарова Л. А. К исследованию состояния иона водорода в водных растворах кислот. — В кн.: Физическая химия растворов. М., «Наука», 1972, с. 126.
28. Protons de constitution, protons libres et eau adsorbée. — «Bull. Groupe franc. argiles», 1964, v. 14, No. 9, p. 59. Auth.: Calvet R., Chaussidon J., Cloos P. e. a.
29. О формах существования и структуре оксикислот олова (IV), сурьмы (V), иода (V, VII) и их солей в конденсированном состоянии и в водных растворах. — В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 3. Л., Изд-во ЛГУ, 1970, с. 162. Авт.: Баличева Т. Г. Петрова Г. А., Рой Н. И., Шарко Е. Д.
30. Hüttig G. F., Döbling H. Über den Nachweis von Hydroxiden in Hydrogelen. — «Ber.», 1927, Bd. 60B, Nr. 5, S. 1029.
31. Габуда С. П. Подвижность и форма связи молекул воды в цеолитах. — В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 68.
32. Алимарин И. П. К вопросу о строении осадков, получающихся в химическом анализе. Сообщение 1. — «Журн. прикл. химии», 1937, т. 10, № 1, с. 171.
33. Krause A. Über Hydroxid- und Oxydhydratgele. — «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, Bd. 306, Nr. 3—4, S. 223.
34. Нобуока С. Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследование процесса образования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ из осадка

- Fe(OH)₃. — «J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc.», 1965, v. 68, No. 12, p. 2311. Цит. по «Реф. журн. хим.», 1966, 21B37
35. **The hydrolytic polymerization of iron (III).** — «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, v. 88, No. 12, p. 2721. Auth.: Spiro T. G., Allerton S. E., Renner J. e. a.
 36. **Krause A.** Die Silberferritmethode in der Oxidhydratchemie. — «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, Bd. 306, Nr. 3—4, S. 216.
 37. **Mathe I., Bakk-Mathe E.** Magnetic properties of the binuclear ion [Fe₂(OH)₂]⁴⁺ — «Rev. roumaine Chim.», 1966, v. 11, No. 2, p. 225.
 38. **Krause A., Leżuchowska J.** Über amorphe Festkörper. Die Unterscheidung von röntgenamorphen Eisen (III) — hydroxyden auf katalytischer Grundlage. — «Monatsh. Chem.», 1963 (1964), Bd. 95, Nr. 1, S. 203.
 39. **Данильченко П. Т., Ковтун В. Ф.** Синтетические и природные гидраты окиси железа. — «Изв. Крымск. пед. ин-та», 1957, т. 24, с. 51
 40. **Giessen A. A. van der.** The structure of iron (III) oxide-hydrate gels. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, v. 28, No. 10, p. 2155.
 41. **Fasiska E. J.** Structural aspects of the oxides and oxyhydrates of iron. — «Corros. Sci.», 1967, v. 7, No. 12, p. 833.
 42. **Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W.** Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen (III)-hydroxiden mit ⁵⁹Fe. I. Fällungs- und Auflösungsversuche. — «Helv. chim. acta», 1961, v. 44, No. 3, p. 796.
 43. **Glemser O.** Bindung of water in some hydroxides and hydrous oxides. — «Nature», 1959, v. 183, No. 4666, p. 943.
 44. **Feitknecht W.** Zur Frage der Silberferritmethode. — «Z. anorgan. and allgem. Chem.», 1960, Bd. 306, Nr. 3—4, S. 220.
 45. **Glemser O.** Hydroxyde oder Oxyhydrate? — Ibid., S. 228.
 46. **Яцимирский К. Б.** Полиоксидионы. — «Журн. неорган. химии», 1963, т. 8, № 4, с. 811.
 47. **Sillén L. G.** Quantitative studies of hydrolytic equilibriums. — «Quart. Revs London Chem. Soc.», 1959, v. 13, p. 146.
 48. **Whitehead T. H.** The complex compound theory of colloidal oxides. — «Chem. Revs», 1937, v. 21, p. 113.
 49. **Arden T. V.** The hydrolysis of ferric ion in sulphate solution. — «J. Chem. Soc.», 1951, No. 2, p. 350.
 50. **Behar B., Stein G.** A spectroscopic study of hydrolysis and dimerization in aqueous ferric solutions. — «Isr. J. Chem.», 1969, v. 7, No. 6, p. 827.
 51. **Feitknecht W., Michaelis W.** Über die Hydrolyse von Eisen (III) — perchlorat-Lösungen. — «Helv. chim. acta», 1962, v. 45, No. 1, p. 212.
 52. **Giessen A. A. van der.** De hydrolyse van oplossingen van Fe (III) nitraat. — «Chem. weekbl.», 1966, v. 62, No. 24, p. 305.
 53. **Mulay L. N., Selwood P. W.** Hydrolysis of Fe³⁺: Magnetic and spectrophotometric studies on ferric perchlorate solutions. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1955, v. 77, No. 10, p. 2693.
 54. **Résonance magnétique du proton dans des solutions acides de complexes ferriques. I. Produits d'hydrolyse.** — «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1968, v. 65, No. 5, p. 816. Auth.: Ropars C., Rougée M., Momenteau M. e. a.
 55. **Schlyter K.** Thermochemical studies on the hydrolysis of the

- iron (III) ion. — «Kgl. tekn. hogskoluns handl.», 1962, No. 196, p. 38.
56. **Wells C. F.** Hydrolysis of the tripositive ions of the first transition series: a discussion of the heats and entropies for the dissociation of the first proton. — «Nature», 1965, v. 205, No. 4972, p. 693.
57. **Wendt H.** The mechanism of formation of binuclear isopolybases. — «Inorgan. Chem.», 1969, v. 8, No. 7, p. 1527.
58. **Hedström B. O. A.** The hydrolysis of metal ions. VII. The hydrolysis of the iron (III) ion, Fe^{+++} . «Arkiv. kemi.», 1953, v. 6, p. 1.
59. **Вернер А.** Новые воззрения в области неорганической химии. Л., ОНТИ Химтеорет., 1936, с. 245.
60. **Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W.** Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen (III) — hydroxiden mit ^{59}Fe . III. Der Zustand kleiner Mengen Eisen (III) — hydroxid in wässriger Lösung. — «Helv. chim. acta», 1961, v. 44, No. 3, p. 805.
61. **Мионов Н. Н.** Об образовании основных солей и гидроокиси лантана. — «Журн. неорган. химии», 1966, т. 11, № 3, с. 458.
62. **Haber F.** Über amorphe Niederschläge und kristallisierte Sole. — «Ber. Dtsch. chem. Ges.», 1922, Bd. 55, S. 1717.
63. **Электронмикроскопическое исследование гидроокиси хрома в процессе осаждения.** — «Изв. АН СССР. Отд. химии», 1968, № 1, с. 27. Авт.: Дашевский М. И., Слинкин А. А., Федоровская Э. А., Клячко-Гурвич А. Л. и др.
64. **Milligan W. O., Dwight D. W.** Aging of hydrous neodymium trihydroxide gels. — «J. Electron. Microsc.», 1965, v. 14, No. 4, p. 264.
65. **Фуруити Р., Сато Н., Окамото Г.** Изучение структурных изменений осажденной гидроокиси железа при старении в воде. — «J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec.», 1965, v. 68, No. 7, p. 1175. Цит. по «Реф. журн. химии», 1966, 10Б642.
66. **Шурыгина Е. А.** Исследование старения гелей гидроокиси железа и алюминия термическим методом. — «Тр. Почв. ин-та АН СССР», 1958, т. 53, с. 104.
67. **Butler G., Ison H. C. K.** The thermal transformation of hydrated ferric oxides. — «Chem. Commun.», 1965, No. 12, p. 264.
68. **Schwertmann U., Fischer W. R.** Zur Bildung von $\alpha\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus amorphem Eisen (III) — hydroxid. III. — «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1966, Bd. 346, Nr. 3—4, S. 137
69. **Нобуока С., Адо К.** Исследование процесса образования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ из осадка гидроокиси трехвалентного железа с помощью рентгеновских и инфракрасных спектров. — «Bull. Govt Industr. Res. Inst., Osaka», 1966, v. 17, No. 3, p. 160. Цит. по «Реф. журн. химии», 1966, 16Б192.
70. **Останькович А. А., Буянов Р. А., Криворучко О. П.** Термографическое изучение процессов старения гидрогелей некоторых металлов в маточном растворе. — «Журн. неорган. химии», 1970, т. 15, № 6, с. 1470.
71. **Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа.** — «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 2, с. 377. Авт.: Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. и др.
72. **Krause A., Niklewski B.** Hemmungskörper, welche die Alterung und Wasserabgabe des röntgenographisch amorphen Eisen (III) — hydroxid-Gels verhindern. — «Ber.», 1938, Bd. 71, Nr. 2, S. 423.

73. Krause A., Leżuchowska J. Die Alterung des röntgenamorphem Eisen (III) — hydroxid — Trockengels. — «Kolloid. Z. Z. Polymere», 1962, Bd. 181, No. 1, S. 69.
74. Мелешко П. С. Старение геля гидроокиси железа. — В кн.: Работы по химии членов Крымского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Симферополь. Крымиздат, 1960 (1961), с. 123.
75. Söderquist R., Jansson S. On an X-ray and electron microscope study of precipitates formed by the hydrolysis of iron (III) in 0,5M NaCl ionic medium. — «Acta chem. scand.», 1966, v. 20, No. 5, p. 1417.
76. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. Киев, «Наукова думка», 1972.
77. Koltzoff I. M., Overholser L. G. The aging of ortho ferric hydroxide in the absence and presence of divalent ions in ammoniacal medium. — «J. Phys. Chem.», 1939, v. 43, No. 7, p. 909.
78. Dartiguenave M., Dartiguenave Y. Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour déterminer le vieillissement et la pureté de l'hémipentoxide de niobium hydraté. — «Bull. Soc. chim. France», 1968, No. 1, p. 171.
79. Stamm H.-H., Kohlschütter H. W. Anwendung der Emaniermethode auf pseudomorphes Eisenhydroxid. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1964, v. 26, No. 2, p. 247.
80. Вольски В., Политаньска У. Ферромагнитные продукты кипячения гидроокисей железа и никеля. — «Журн. прикл. химии», 1966, т. 39, № 8, с. 1700.
81. Wolski W., Politańska U. Über die ferromagnetischen Produkte erwärmter Mischungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$. — «Monatsh. Chem.», 1967, Bd. 98, Nr. 1, S. 135.
82. Ермоленко Н. Ф., Каратаева Т. П. Исследование зависимости структуры и сорбционных свойств системы гидроокисей $\text{Mg}(\text{OH})_2 - 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ от условий приготовления. — «Докл. АН БССР», 1965, т. 9, № 10, с. 668.
83. Свиридов В. В., Каратаева Т. П. Особенности образования феррита магния из гидроокисей магния и железа. — В кн.: Физические и физико-химические свойства ферритов. Минск, «Наука и технка», 1966, с. 32.
84. О сложных системах с гидроокисями металлов. — «Сообщ. АН ГрузССР», 1965, т. 39, № 1, с. 67. Авт.: Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Гиоргобиани М. Я. и др.
85. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д., Ермоленко Е. Н. Влияние соосаждения гелей на структуру и сорбционные свойства получаемых из них окисных катализаторов. — «Изв. АН БССР. Сер. хим. н.» 1968, № 1, с. 5.
86. Krause A., Domka F. Über amorphe Festkörper. Eisen (III) Crom (III) — Mischhydroxide und deren katalytisches Verhalten. — «Monatsh. Chem.», 1963, Bd. 94, Nr. 4, S. 793.
87. Лямина Л. И., Королькова Н. И. О некоторых свойствах гидроокиси железа. — В кн.: Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 262.
88. Kabai J. Különböző hőmérsékleten előállított vas (III) — hydroxid-gélek oldódási sebességéről. — Magyar kém folyóirat», 1964, v. 70, No. 4, p. 165. Цит. по «Реф. журн. химии», 1965, 1Б770.
89. Schindler P., Michaelis W., Feitknecht W. Die Löslichkeit gealter-

- ter Eisen (III) — hydroxid — Fällungen. — «Helv. chim. acta», 1963, v. 46, No. 2, p. 444.
90. Schulman S., Poutrelli G., Brescia F. Equilibrium between solid and colloidal ferric oxide. — «J. Colloid Sci.», 1961, v. 16, No. 4, p. 438.
91. Химия координационных соединений. Под ред. Дж. Бейлара. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
92. Kolthoff I. M., Moskovitz B. The constitution of β -iron oxide monohydrate. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1936, v. 58, No. 5, p. 777.
93. Hajela R. B., Ghosh S. Adsorption of crystal violet on hydrous ferric oxide. I. — «J. Indian Chem. Soc.», 1963, v. 40, No. 9, p. 781.
94. Hajela R. B., Ghosh S. Adsorption of crystal violet on hydrous ferric oxide. II. — «J. Indian Chem. Soc.», 1964, v. 41, No. 1, p. 57.
95. Azzam A. M., Elatrash A. M., Ghattas N. K. The co-precipitation of manganese by iron (III) — hydroxide. — «J. Radioanalyt. Chem.», 1969, v. 2, No. 3—4, p. 255.
96. Кондратова Т. С. Исследование соосаждения лантана на гидроокиси железа в процессе ее «старения». — «Тр. Воронежск. технол. ин-та», 1968, т. 17, № 1, с. 50.
97. Вассерман И. М. К характеристике систем осадок — раствор, образующихся в процессах химического осаждения. — «Журн. прикл. химии», 1964, т. 37, № 7, с. 1518.
98. Цымбал Е. П., Смышляев С. И., Дворникова Л. М. Термографическое исследование аморфной гидроокиси железа. — «Журн. неорганической химии», 1970, т. 15, № 12, с. 3175.
99. Glemser O. Bindung of water in ferric hydrate. — «Nature», 1959, v. 183, No. 4673, p. 1476.
100. О термической дегидратации гидроокиси железа (III). — «Журн. неорганической химии», 1969, т. 14, № 9, с. 2303. Авт.: Берг Л. Г. Прибылов К. П., Егунов В. П. и др.
101. Okamoto G., Furuichi R., Sato N. Chemical reactivity and electrical conductivity of hydrous ferric oxide. — «Electrochim. acta», 1967, v. 12, No. 9, p. 1287.
102. Freund F. Zum Entwässerungsmechanismus von Hydroxiden. — «Ver. Dtsch. keram. Ges.», 1965, Bd. 42, Nr. 1, S. 23.
103. Гидролиз солей алюминия. — «Журн. прикл. химии», 1971, т. 44, № 2, с. 246. Авт.: Волохов Ю. А., Павлов Л. Н., Еремин Н. И. и др.
104. Akitt J. W., Greenwood N. N., Lester G. D. Hydrolysis and dimerisation of aqueous aluminium salt solutions. — «Chem. Commun.», 1969, No. 17, p. 988.
105. Fripiat J. J., Van Cauwelaert F., Bosmans H. Structure of aluminium cations in aqueous solutions. — «J. Phys. Chem.», 1965, v. 69, No. 7, p. 2458.
106. Grunwald E., Fong Dodd-Wing. Acidity and association of aluminium ion in dilute aqueous acid. — «J. Phys. Chem.», 1969, v. 73, No. 3, p. 650.
107. Hsu Pa Ho, Bates T. F. Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides. — «Mineral. Mag.», 1964, v. 33, p. 264, 749. Цит. по «Реф. журн. химии», 1965, 3B24.
108. Thomas A. W., Tai A. P. The nature of «aluminium oxide» hydro-sols. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1932, v. 54, p. 841.
109. Frink C. R., Peech M. Hydrolysis of the aluminium ion in dilute aqueous solutions. — «Inorgan. Chem.», 1963, v. 2, No. 3, p. 473.
110. On the formation of aluminium hydroxide. — «Rev. roumaine

- chim.», 1965, v. 10, No. 9, p. 803. Auth.: Cismaru D., Iordăchescu J., Georgescu G. e. a.
111. **Кандыкин Ю. М.** О механизме образования и кристаллизации гидроокиси алюминия. — «Коллоидн. журн.», 1964, т. 26, № 3, с. 318.
 112. **Petz J. I., Jr.** Structure of aluminum hydroxide gel. — «J. Chem. Phys.», 1968, v. 48, No. 2, p. 909.
 113. **Pohl K., Meissner D., Steinert W.** Über die Bildung definierter Aluminiumhydroxid — Gemische und deren röntgenographische Mengenanalyse. — «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1966, Bd. 343, Nr. 1—2, S. 39.
 114. **Симидзу И., Фунаки К.** Свойства тригидратов, полученных при старении алюмогеля в водных растворах. — «J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1964, v. 67, No. 5, p. 798. Цит. по «Реф. журн. химии», 1965, 9Б491.
 115. **Yanagida H., Yamaguchi G., Kubota J.** Two types of water contained in transient aluminas. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1965, v. 38, No. 12, p. 2194.
 116. **Spannheimer H., Knözinger H.** Über das Adsorptionsverhalten von Aluminiumoxid. Teil I. Die Adsorption von Wasser an γ - Al_2O_3 . — «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1966, Bd. 70, Nr. 5, S. 570.
 117. **Брода Э.** Современное состояние радиохимии. Пер. с англ., 2-е изд. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
 118. **Леонтьева Г. В., Вольхин В. В.** Сорбционные свойства двуокиси марганца. — «Изв. АН СССР Неорган. материалы», 1968, т. 4, № 5, с. 728.
 119. **Активная двуокись марганца.** Л., ОНТИ Химтеорет, 1937. Авт.: Алексеевский Е. В., Гольбрайх З. Е., Рачинский Ф. Ю. и др.
 120. **Brenet J.** Considérations sur les propriétés physico-chimiques d'oxydes de métaux de transition. — «Silicates indust.», 1960, v. 25, No. 4, p. 165.
 121. **Broughton D. B., Wentworth R. L.** Mechanism of decomposition of hydrogen peroxide solutions with manganese dioxide. I. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, v. 69, No. 4, p. 741.
 122. **Dubois P.** Action de l'eau oxygénée sur le permanganate. — «Compt. rend.», 1933, v. 196, p. 1401.
 123. **Ettel V., Vepřek-Šyška J.** Kysličník manganicity. — «Chem. listy», 1963, v. 57, No. 8, p. 785.
 124. **Giovanoli R., Stähli E.** Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans. — «Chimia», 1970, Bd. 24, Nr. 2, S. 49.
 125. **Brenet J., Briot A.-M.** Sur l'état de valence de l'atome de manganèse dans les composés dits «bioxydes de manganèse». — «Compt. rend.», 1951, v. 232, p. 726.
 126. **Sur un formalisme général des oxydes de manganèse à taux d'hydratation et d'hydroxylation variables.** — «Compt. rend.», 1965, v. 261, No. 1, p. 106. Auth.: Balewski L., Brenet J., Coefficient G. e. a.
 127. **Coeffier G., Brenet J.** Considérations sur les propriétés physico-chimiques des bioxydes de manganèse. — «Electrochim. acta», 1965, v. 10, No. 10, p. 1013.
 128. **Gattow G., Glemser O.** Über Manganoxyde. 9. Mitt. Darstellung und Eigenschaften von Braunsteinen. 3. Mitt. Die ϵ -, β - und α -Gruppe der Braunsteine, über Ramsdellit und über die Umwand-

- lungen der Braunsteine. — «Z. anorgan. und allgen. Chem.», 1961, Bd. 309, No. 3—4, S. 121.
129. **Morgan J., Stumm W.** Colloidchemical properties of manganese dioxide. — «J. Colloid. Sci.», 1964, v. 19, No. 4, p. 347.
130. **Buser W., Graf P., Feitknecht W.** Beitrag zur Kenntnis der Mangan (II) — manganite und des δ - MnO_2 . — «Helv. chim. acta», 1954, v. 37, No. 7, p. 2322.
131. **Schilling K.** Mangan in der Wasserchemie. — «Vom. Wasser.», 1961, Bd. 28. Weinheim/Bergstr., 1962, S. 188.
132. **Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.** Новые ред-окс-методы в аналитической химии. М., «Химия», 1968, с. 7.
133. **Кондрашов Ю. Д.** О взаимных переходах разновидностей двуокиси марганца. — «Журн. неорган. химии», 1957, т. 2, № 12, с. 2694.
134. **Кондрашов Ю. Д., Заславский А. И.** Структура модификаций двуокиси марганца. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1951, 15, № 2, с. 179.
135. **Dubois P.** Contribution to the study of the oxides of manganese. — «Ann. chimie», 1936, Ser. 11, v. 5, p. 411. Цит. по «Chem. Abstrs», 1936, v. 30, p. 4420.
136. **Huber R., Schmier A.** Das Verhalten natürlicher und künstlicher Mangandioxyde bei verschiedenen Temperaturen. — «Electrochimica acta», 1960, v. 3, p. 127.
137. **Byström A., Byström A. M.** The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α - MnO_2 . — «Acta cryst.», 1950, v. 3, p. 146.
138. **Роде Е. Я.** Кислородные соединения марганца. М., Изд-во АН СССР, 1952.
139. **Buser W., Graf P.** Radiochemische Untersuchungen an Festkörpern. III Ionen- und Isotopenaustauschreaktionen an Mangandioxyden und Manganiten. — «Helv. chim. acta», 1955, v. 38, No. 3, p. 810.
140. **Ghosh B. N., Chakravarty S. N., Kundu M. L.** Adsorption of ions by hydrated manganese dioxide in relation to its electrical charge and the concentration of the hydrogen ions liberated. — «J. Indian Chem. Soc.», 1951, v. 28, No. 6, p. 319.
141. **Feitknecht W., Marti W.** Über Manganite und künstlichen Braunstein. — «Helv. chim. acta», 1945, v. 28, p. 149.
142. **Glemser O., Meisiek H.** Reine synthetische Braunsteine. 4. Mitt. Über Manganoxide. — «Naturwissenschaften», 1957, Bd. 44, Nr. 23, S. 614.
143. **Kainz G., Mayer J.** Aktivierung und Desaktivierung von gefälltem Mangandioxid und Bleidioxid. — «Mikrochim. acta», 1963, No. 4, p. 628.
144. **Bode H., Schmier A.** Zur Phasenanalyse von Mangandioxid. II. «Ber. Bunsenges phys. Chem.», 1964, Bd. 68, Nr. 10, S. 954.
145. **Павлов-Веревкин Б. С.** Поведение микроколичеств америция в процессе коагуляционной дезактивации сбросных вод. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 6, с. 732.
146. **Kurbatov J. D., Kulp I. L., Mack E., Jr.** Adsorption of strontium and barium ions and their exchange on hydrous ferric oxide. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1945, v. 67, No. 11, p. 1923.
147. **Коренман И. М., Файзиев У.** Отделение цинка от алюминия. — «Тр. по химии и хим. технол.» (Горький), 1966, вып. 2 (16), с. 301.

148. **Смирнова М. Ф., Душина А. П., Алесковский В. Б.** Изучение равновесия при обмене двухзарядных катионов на магниевой соли поликремневой кислоты. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1968, т. 4, № 2, с. 248.
149. **Сотников В. С., Белановский А. С.** К вопросу об адсорбции ионов некоторых металлов из электролитов на поверхности германия, кремния и кварца. — «Радиохимия», 1966, т. 8, № 2, с. 171.
150. **Dyck W.** Adsorption and coprecipitation of silver on hydrous ferric oxide. — «Canad. J. Chem.», 1968, v. 46, No. 8, p. 1441.
151. **Kolthoff I. M., Overholser L. G.** Studies on aging and coprecipitation XVIII. Adsorption of divalent ions on and coprecipitation with ortho ferric hydroxide in ammoniacal medium. — «J. Phys. Chem.», 1939, v. 43, No. 6, p. 767.
152. **Naji M., Saleh J. M.** Interaction of electrolytes with alumina in aqueous medium. — «J. Indian Chem. Soc.», 1968, v. 45, No. 2, p. 107.
153. **Удзихира Ю.** Соосаждение индия с помощью гидратированной двуокиси марганца. — «Japan Analyst.», 1967, v. 16, No. 1, p. 3. Цит. по «Реф. журн. химии», 1967, 21 Г4.
154. **Вольхин В. В., Золотавин В. Л.** Влияние замораживания на сорбционные свойства гидроокиси железа и двуокиси марганца. — «Журн. прикл. химии», 1961, т. 34, № 6, с. 1218.
155. **Radiochemical separations by adsorption on manganese dioxide.** — «Analyt. Chem.», 1967, v. 39, No. 13, p. 1634. Auth.: Bigliocca C., Girardi F., Pauly J. e. a.
156. **Levi H. W., Schiewer E.** Austauschadsorption von Kationen an $TiO_2 \cdot aq.$ — «Radio chim. acta», 1966, v. 5, No. 3, p. 126.
157. **O'Melia C. R., Stumm W.** Aggregation on silica dispersions by iron (III). — «J. Colloid. and Interface Sci.», 1967, v. 23, No. 3, p. 437.
158. **Stumm W., Hüper H., Champlin R. L.** Formation of polysilicates as determined by coagulation effects. — «Environ. Sci. and Technol.», 1967, v. 1, No. 3, p. 221.
159. **Тананаев И. В., Шпирт М. Я.** Соосаждение германия с гидроокисями трехвалентных металлов. — «Журн. неорган. химии», 1962, т. 7, № 5, с. 1174.
160. **Gerevini T., Somigliana R.** Cesium removal by $MnO(OH)_2$ from aqueous solutions. — «Energia nucl.», 1959, v. 6, No. 5, p. 339.
161. **Kozawa A.** On an ion exchange property of manganese dioxide. — «J. Electrochem. Soc.», 1959, v. 106, No. 7, p. 552.
162. **Коренман Я. И.** Осаждение гидроокиси магния в присутствии соли цинка. — «Тр. по химии и хим. технол.» (Горький), 1964, вып. 1 (9), с. 124.
163. **Kurbatov M. H., Fu Chun-yu, Kurbatov J. D.** Target chemistry of cesium; isolation of $Ba^{133,134}$. — «J. Chem. Phys.», 1948, v. 16, No. 2, p. 87.
164. **Umland F., Engel C.** Über die Wechselwirkung von Elektrolytlösungen und $\gamma-Al_2O_3$. 5. Die Abhängigkeit der Elektrolytadsorption vom Verhältnis Adsorbens: Lösung. — «Z. Elektroch. Ber. Buns. physik. Chem.», 1959, Bd. 63, Nr. 4, S. 510.
165. **Gabano J. P., Etienne P., Laurent J. F.** Etude des propriétés de surface du bioxyde de manganèse γ . — «Electrochim. acta», 1965, v. 10, No. 9, p. 947.
166. **Алесковский В. Б., Рослякова Н. Г.** Зависимость величины

- удельной поверхности поликремниевых кислот от их химического состава. — «Журн. общей химии», 1967, т. 37, № 10, с. 2166.
167. **Ichikawa F.** Studies of the behaviors of carrier-free radioisotopes. I. The coprecipitation of cadmium-115 with ferric hydroxide. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1964, v. 37, No. 10, p. 1560.
 168. **Гребенщикова В. И., Прокудина А. Ф.** Изучение механизма захвата La, Eu, Sc гидроокисью железа. — В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 103.
 169. **Куус Х. Я.** Исследование соосаждения германия с гидроокисями железа и других металлов. — «Журн. аналит. химии», 1961, т. 16, № 2, с. 166.
 170. **Щебетковский В. Н., Кузнецов Ю. В.** Поведение ^{137}Cs и ^{144}Ce в сорбционной системе морская вода — осадок. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 6, с. 886.
 171. **Schubert J., Conn E.** Radiocolloidal behavior of some fission products. — «Nucleonics», 1949, v. 4, No. 6, p. 2.
 172. **Лаврухина А. К.** Изучение поведения ультрамалых количеств элементов. Сообщение I. — «Журн. аналит. химии», 1955, т. 10, № 4, с. 203.
 173. **Чуйко В. Т.** Основные итоги и задачи дальнейших исследований по применению неорганических соосаждителей для концентрирования следов металлов. — В кн.: Труды Комиссии по аналитической химии. Т. 25. М., «Наука», 1965, с. 236.
 174. **Kurbatov M. H., Wood G. B., Kurbatov J. D.** Application of the mass law to adsorption of bivalent ions on hydrous ferric oxide. — «J. Chem. Phys.», 1951, v. 19, No. 2, p. 258.
 175. **Deák M.** Fénoxidok és fémhidroxidok, mint szervesen ioncsere-lök. — «Magyar kém. lapja», 1969, v. 24, No. 6, p. 316. Цит. по «Реф. журн. химии», 1970, Б1309.
 176. **Михеев Н. Б., Михеева Л. М.** О механизме соосаждения микроколичеств иттрия с гидроокисями многовалентных металлов. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 158, № 2, с. 440.
 177. **Heston W. M., Jr., Her R. K., Sears G. W., Jr.** The adsorption of hydroxyl ions from aqueous solution on the surface of amorphous silica. — «J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, No. 1, p. 147.
 178. **Kolařík Z.** Sorption radioaktiver Isotopen an Niederschlägen. VI. System Eisen (III) — Hydroxyd — Strontiumnitratlösung und die allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Sorption am Eisen (III) — Hydroxid. — «Coll. Czech. Chem. Comm.», 1962, v. 27, No. 4, p. 938.
 179. **Hathaway B. J., Lewis C. E.** The electronic spectra of cationic amine complexes of the nickel (II) ion adsorbed on the surface of silica gel. — «Chem. Commun.», 1967, No. 10, p. 504.
 180. **Kozawa A.** Ion-exchange adsorption of zink and copper ions on silica. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1961, v. 21, No. 3—4, p. 315.
 181. **Кинетика** электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952. Авт.: Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А. и др.
 182. **Киселев А. В., Лыгин В. И.** Энергетические и спектральные проявления специфической молекулярной адсорбции. — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 132.
 183. **Майдановская Л. Г., Ефимов И. Н.** О водородном показателе изоэлектрического состояния окиси лантана. — «Тр. Томск. ун-та», 1964, т. 170, с. 176.
 184. **Stanton J., Meatman R. W.** The reaction between aqueous uranyl

- ion and the surface of silica gel. — «J. Colloid. Sci.», 1963, v. 18, No. 2, p. 132.
185. **Vydra F., Markova V.** Sorption of metal complexes on silica. I. Sorption of complexes of ethylenediamine. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1964, v. 26, No. 7, p. 1319.
 186. **Абэ М., Ито Т.** Катионообменные свойства сурьмяной кислоты. — «J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.», 1966, v. 87, No. 11, p. 1174. Цит. по «Реф. журн. химии», 1967, 12Б1091.
 187. **Смирнова М. Ф., Душина А. П., Алесковский В. Б.** Изучение реакций поликремниевых солей магния и кальция с ионами металлов в растворах. — «Журн. физ. химии», 1967, т. 41, № 5, с. 995.
 188. **Kurbatov M. H., Wood G. B., Kurbatov J. D.** Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions. — «J. Phys. and Coll. Chem.», 1951, v. 55, No. 7, p. 1170.
 189. **Schulze W., Scheffler M.** Sorptionseffekte an Eisen (III) — hydroxidfällungen. II. Über den Sorptionsmechanismus von verschiedenartigen Kationen. — «Z. analyt. Chem.», 1967, Bd. 229, Nr. 3, p. 161.
 190. **Плотников В. И.** К проблеме сосаждения и адсорбции ионов с труднорастворимыми осадками. — «Вестник АН КазССР», 1969, № 6 (290), с. 14.
 191. **Мальцева Н. С., Щегловски З.** Хроматографическое разделение элементов первой группы на силикагеле. — «Радиохимия», 1970, т. 12, № 4, с. 622.
 192. **Плотников В. И.** Докт. дис. Алма-Ата, 1972.
 193. **Старик И. Е.** Основы радиохимии. Изд. 2-е. Л., «Наука», 1969.
 194. **Коренман И. М., Окунев М. С.** О состоянии микроколичества цинка в растворах. — «Тр. по химии и хим. технол.» (Горький), 1967, вып. 1 (17), с. 44.
 195. **Коренман И. М., Окунев М. С.** Адсорбция микроколичеств цинка из растворов на ионообменных сорбентах. — «Тр. по химии и хим. технол.» (Горький), 1968, вып. 1 (19), с. 31.
 196. **Шейдина Л. Д., Коварская Е. И.** К вопросу о коллоидном состоянии $Pu^{(IV)}$ в водных растворах. — «Радиохимия», 1970, т. 12, № 2, с. 253.
 197. **Belloni J., Haissinsky M., Salama H. N.** On the adsorption of some fission products on various surfaces. — «J. Phys. Chem.», 1959, v. 53, No. 6, p. 281.
 198. **Kyriacou D.** The pH-dependence of adsorption of metallic oxyanions by ferric oxide powder. — «Surface Sci.», 1967, v. 8, No. 3, p. 370.
 199. **Гребенщикова В. И., Давыдов Ю. П.** Адсорбция $Pu(IV)$ на поверхности стекла. — «Радиохимия», 1961, т. 3, № 2, с. 165.
 200. **Cartledge J.** Studies on the periodic system. III. The relation between ionizing potentials and ionic potentials. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1930, v. 52, No. 8, p. 3076.
 201. **Huömäki J.** Observations on the «ion characteristic»; Erämet-sä O. A reply to the preceding article. — «Suomen kem.», 1966, v. 39, No. 9, p. B178.
 202. **Shing Shing-chuan.** Regularity of the solubility of hydroxides. — «Scientia sinica», 1964, v. 13, No. 6, p. 1012.
 203. **Kurbatov M. H., Kurbatov J. D.** Adsorption isotherm for determination of barium in quantities as low as 10^{-10} gram atom. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, v. 69, No. 2, p. 438.

204. **Керáк F.** Sorption of the radioisotopes ^{35}S and ^{32}P as the sulphate and phosphate anion on hydrated oxides. — «Collect Czechosl. Chem. Comm.», 1965, v. 30, No. 5, p. 1464.
205. **Павлов-Веревкин Б. С.** Влияние ионной силы на эффективность дезактивации растворов от железа-55. «Радиохимия», 1970, т. 12, № 4, с. 682.
206. **Ильин Б. В.** Природа адсорбционных сил. М., Гостехтеориздат, 1952.
207. **Бонд Дж. К., Уэллс П. Б.** Механизм каталитической гидрогенизации непредельных углеводородов на переходных металлах. — В кн.: Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. Пер. с англ. М., «Мир», 1967, с. 351.
208. **Жаброва Г. М., Егоров Е. В.** Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окисях и гидроокисях. — «Успехи химии», 1961, т. 30, № 6, с. 764.
209. **Кейер Н. П.** Применение меченых атомов к изучению явлений адсорбции и катализа. — «Успехи химии», 1950, т. 19, № 1, с. 59.
210. **Лаврухина А. К.** Некоторые особенности радиохимического анализа. — В кн.: Труды Комиссии по аналитической химии, т. 9 (12). М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 5.
211. **Руднев Н. А., Малофеева Г. И.** Применение соосаждения для концентрирования. Там же, т. 25, 1965, с. 224.
212. **Veselý V., Pekárek V.** Synthetic inorganic ion-exchangers. I. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. — «Talanta», 1972, v. 19, No. 3, p. 219.
213. **Бектуров А. Б., Макатова И. Н., Мун А. И.** О соосаждении ионов меди с гидроокисью железа. — «Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР», 1969, т. 25, с. 70.
214. **Dutta R., Samir K. B.** Heat of adsorption of cupric ions on hydrous beryllium oxide. — «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1967, v. 15, No. 7, p. 281.
215. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. М., «Мир», 1970.
216. **Стрелко В. В., Каниболоцкий В. А., Высоцкий З. З.** Хемосорбция красителей на гелях кремневой кислоты. — «Журн. физ. химии», 1968, т. 42, № 5, с. 1219.
217. **Umland F., Kirchner K.** Zur Chromatographie von Elektrolyten an Kieselgel. — Z anorgan. und allgem. Chem., 1955, Bd. 280, Nr. 4, S. 211.
218. **Сорбция ионов стронция на цеолитах NaX, NaA, CaA.** — «Радиохимия», 1970, т. 12, № 4, с. 545. Авт.: Брежнева Н. Е., Деметьев В. Д., Капшанинов Ю. И. и др.
219. **Алексеева И. П., Душина А. П.** Взаимодействие ионов меди с однороднопористыми силикагелями различной удельной поверхности и пористости. — «Коллоидн. журн.», 1969, т. 31, № 4, с. 483.
220. **Дмитриенко О. И., Каргин В. А., Рябинина А. А.** О молекулярном поглощении солей серебра гидроокисью железа. — «Коллоидн. журн.», 1951, т. 13, № 1, с. 3.
221. **Каргин В. А.** Адсорбция электролитов на кремнекислоте, полоторных окислах и смешанных гелях. — «Успехи химии», 1939, т. 8, № 7, с. 998.
222. **Плачинда А. С., Чертов В. М., Неймарк И. Е.** Взаимодействие силикагелей разной пористой структуры с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. — «Укр. хим. журн.», 1965, т. 31, № 6, с. 567.

223. **Новиков А. И.** Соосаждение трехвалентного хрома с гидроокисью железа. — «Журн. аналит. химии», 1962, т. 17, № 9, с. 1076.
224. **О соосаждении меди с гидратом окиси олова.** — «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, № 4, с. 703. Авт.: Малофеева Г. И., Рассказова В. С., Андреева Н. П., Руднев Н. А.
225. **Руднев Н. А., Пустовалова М. Н., Малофеева Г. И.** Изучение соосаждения стронция с гидратом двуокиси марганца в связи с применением его в качестве коллектора. — «Журн. аналит. химии», 1970, т. 25, № 6, с. 1085.
226. **Вольхин В. В., Леонтьева Г. В.** Физико-химическое исследование ионообменных свойств двуокиси марганца. — «Изв. АН СССР Неорганич. материалы», 1969, т. 5, № 7, с. 1224.
227. **Вольхин В. В., Львович Б. И.** Кинетика и равновесие гетерогенных ионообменных реакций. — «Кинетика и катализ», 1970, т. 11, № 5, с. 1337.
228. **Глистенко Н. И.** Исследование реакции обмена при синтезе сульфидов в гетерогенной среде. — «Тр. Воронежск. ун-та», 1953, т. 32, с. 79.
229. **Изменение эманационной способности и выделение поверхностной газовой метки при дегидратации гидроокисей.** — «Радиохимия», 1962, т. 4, № 3, с. 355. Авт.: Ех Ч., Жаброва Г. М., Рогинский С. З. и др.
230. **Рогинский С. З., Селезнев В. А., Кушнерев М. Я.** Образование твердых растворов при термическом разложении их смешанных гидроокисей. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 1, с. 152.
231. **Hartinger L.** Ausfällung von Schwermetallen aus Abwässern. — «Wasser, Luft und Betrieb», 1965, Bd. 9, Nr. 5, S. 303.
232. **Hirsch T.** Über Mitfällung infolge Mischkristallbildung. II. Austauschionen ungleicher Ladung. Schwerlösliche Verbindungen. — «Z. phys. Chem.» (BRD), 1964, Bd. 43, Nr. 3—4, S. 227.
233. **Livage J.** Contribution à l'étude d l'oxyde de zirconium hydraté amorphe. — «Bull. Soc. chim. France», 1968, No. 2, p. 507.
234. **Беляев И. Н., Артамонова С. М.** Некоторые физико-химические свойства совместно осажденных гидроокисей гольмия и циркония, гольмия и гофния. — «Изв. АН СССР Неорганич. материалы», 1969, т. 5, № 1, с. 93.
235. **Фиалков Я. А.** О явлениях амфотерности в реакциях образования комплексных соединений. — «Успехи химии», 1954, т. 23, № 8, с. 901.
236. **Сендульская Т. И., Шпирт М. Я.** О соосаждении микроколичеств германия с гидроокисью железа. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 134, № 5, с. 1108.
237. **Ермоленко Н. Ф., Ермоленко Е. Н., Попкович Г. А.** Метод соосаждения в получении активных адсорбентов и катализаторов. — «Изв. АН БССР. Сер. хим. наук», 1967, № 3, с. 8.
238. **Siclet G., Lenoir J., Eyraud C.** Entraînement des ions par les précipités. Adsorption d'ions en solution par l'hydroxyde d'aluminium. — «Bull. Soc. chim. France», 1966, No. 3, p. 972.
239. **Гребенщикова В. И., Прокудина А. Ф., Сапожникова Т. В.** К вопросу о механизме образования смешанных гидроокисей. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 2, с. 177.
240. **Краткий курс радиохимии.** Под ред. акад. А. В. Николаева, М., «Высшая школа», 1969.

241. Усанович М. И. Что такое кислоты и основания. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1953.
242. Урусов В. С. Кислотно-основные равновесия с точки зрения полярности химической связи. — «Геохимия», 1965, № 10, с. 1186.
243. Яцимирский К. Б. Кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства ионов и молекул. — «Теорет. и эксперим. химия», 1970, т. 6, № 4, с. 462.
244. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, v. 85, No. 22, p. 3533.
245. Блок Н. И. Качественный химический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1952, с. 36.
246. Гончаренко А. С. Образование полиионов и электроотрицательность. — «Журн. неорганической химии», 1966, т. 11, № 4, с. 943.
247. Коваленко П. Н. рН осаждения (растворения) и энергетические свойства ионов элементов второй группы и четвертого ряда таблицы Д. И. Менделеева. — «Укр. хим. журн.», 1968, т. 34, № 6, с. 575.
248. Леонов А. И. О закономерностях образования твердых растворов окислов в системах ZrO_2-MeO_4 . — «Журн. неорганической химии», 1971, т. 16, № 2, с. 295.
249. Никольский Б. П., Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. — «Успехи химии», 1939, т. 8, № 10, с. 1535.
250. Кондаков Н. И. Логический словарь. М., «Наука», 1971, с. 351.
251. Nancollas G. H., Paterson R. Thermodynamics of ion exchange on hydrous zirconia. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1967, v. 29, No. 2, p. 565.
252. Sen K. C. Adsorption by metallic hydroxides. III. Adsorption by precipitated aluminium hydroxide. — «J. Phys. Chem.», 1927, v. 31, No. 5, p. 686.
253. Налимов В. В. Теория эксперимента. М., «Наука», 1971, с. 22.
254. Никитин Е. П. Объяснение и предсказание. — В кн.: Логика и эмпирическое познание. М., «Наука», 1972, с. 114.
255. Беринг Б. П. Выступление в дискуссии. — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 401.
256. Kühn I. A generalized potential theory of adsorption. I. The derivation of a general equation for adsorption isotherms. — «J. Colloid and Interface Sci.», 1967, v. 23, No. 4, p. 563.
257. Волькенштейн Ф. Ф., Пешев О. О возможном происхождении «функции распределения» в теории адсорбции на неоднородных поверхностях. — «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 3, с. 557.
258. Мелихов И. В. Автореф. докт. дис. М., 1968.
259. Аткинсон Р., Бауэр Г., Крогерс Э. Введение в математическую теорию обучения. Пер. с англ. М., «Мир», 1969.
260. Нагаяма М. Механизм растворения ионных кристаллов. — «Хёмэн», 1965, т. 3, № 9, с. 610. Цит. по «Реф. журн. химии», 1966, 18 B851.
261. Долматов Ю. Д., Булавина З. Н., Долматова М. Ю. О сорбции ^{90}Sr и ^{45}Ca из растворов гидроокисью титана. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 5, с. 758.
262. Курбатов В. Я. Химия коллоидов и студней. Л., НХТИ НТО ВСНХ, 1925.
263. Ahmed S. M. Studies of the dissociation of oxide surfaces at the liquid-solid interface. — «Canad. J. Chem.», 1966, v. 44, p. 1663.
264. Anderson P. J. Ion adsorption properties of thoria. — «Trans. Faraday Soc.», 1958, v. 54, p. 130.

265. **Dutta R.** Effect of temperature and ageing on the absorption of copper (II), oxalate (II) and dichromate (II) by different samples of hydrous beryllium oxide. — «Indian J. Chem.», 1964, v. 2, No. 4, p. 151.
266. **Dutta R.** Adsorption of congo red and fuchsine base by hydrous beryllium oxide aged for different periods. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1964, v. 37, No. 4, p. 445.
267. **Fischer W., Kulling A.** Über die Wechselwirkung von Elektrolytlösungen und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1. Mitt. — «Z. Elektrochem.», 1956, Bd. 60, Nr. 7, S. 680.
268. **Соловкин А. С., Цветкова З. Н.** Химия водных растворов солей циркония (существует ли ион цирконила?). — «Успехи химии», 1962, т. 31, № 11, с. 1394.
269. **Graham R. P., Thomas A. W.** The reactivity of hydrous alumina toward acids. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, v. 69, No. 4, p. 816.
270. **Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.** Изoeлектрическая точка и устойчивость зольей поликремневой кислоты. — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., «Наука», 1972, с. 76.
271. **Belot Y., Gailledreau C., Rzekiecki R.** Retention du strontium-90, du calcium-45 et du baryum-140 par un oxyde d'aluminium de grande surface. — «Health Phys.», 1966, v. 12, No. 6, p. 811.
272. **Новиков А. И.** О химизме соосаждения малых количеств элементов с гидратированными окислами. I. Соосаждение иттрия с гидроокисью железа. — В кн.: Соосаждение с гидратированными окислами. Вып. 1. Душанбе, Изд. Тадж. ун-та им. В. И. Ленина, 1972, с. 5.
273. **Морачевский Ю. В., Новиков А. И.** Соосаждение некоторых элементов при малой их концентрации с гидроокисями металлов. — В кн.: Труды Комиссии по аналитической химии. Т. 9 (12). М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 121.
274. **Пушкарев В. В.** Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа. — «Журн. неорган. химии», 1956, т. 1, № 1, с. 170.
275. **Де Бур. Я. Х.** Явления адсорбции. — В кн.: Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
276. **Ридил Э.** Развитие представлений в области катализа. Пер. с англ. М., «Мир», 1971.
277. **Рогинский С. З.** Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, с. 84.
278. **Коренман И. М.** Отличительные признаки изоморфного и адсорбционного соосаждения. — «Журн. общей химии», 1955, т. 25, № 13, с. 2399.
279. **Егоров Ю. В., Крылов Е. И.** К вопросу о природе поглощения электролитов некоторыми осадками. — «Изв. вузов. Химия и хим. технол.», 1962, т. 5, № 5, с. 749.
280. **Филиппов Г. Г.** Адсорбционное равновесие и распределение Пуассона. — «Журн. физ. химии», 1965, т. 39, № 2, с. 305.
281. **Zel'dovitch Y.** Theory of the Freundlich adsorption isotherm. — «Acta Physicochim. URSS», 1934, v. 1, p. 961.
282. **Егоров Ю. В., Крылов Е. И., Ткаченко Е. В.** Об одной полулогарифмической изотерме сорбции. — «Коллоидн. журн.», 1962, т. 24, № 3, с. 303.
283. **Шокол А. А., Козин Л. Ф.** Соосаждение индия с гидроокисью железа. — «Журн. неорган. химии», 1959, т. 4, № 7, с. 1685.

284. Егоров Ю. В., Пушкарев В. В., Ткаченко Е. В. О закономерностях соосаждения стронция с гидроокисью железа и активной двуокисью марганца в водных растворах. — «Журн. неорганической химии», 1961, т. 6, № 2, с. 505.
285. Егоров Ю. В., Крылов Е. И., Ткаченко Е. В. О сорбционной способности активной двуокиси марганца. — «Коллоидн. журн.», 1962, т. 24, № 2, с. 159.
286. Трепвелл Б. Хемосорбция. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
287. Де Бур Я. Х. Динамический характер адсорбции. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
288. Сухарев Ю. И. Канд. дис. Свердловск, 1968.
289. Ефремов Г. В., Гончаров А. В. Соосаждение таллия с гидроокисью железа. — «Уч. зап. ЛГУ», 1959, № 272, с. 94.
290. Френкель Я. И. Собр. избр. трудов. В 3-х т. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 413.
291. Born M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen. — «Z. Phys.», 1920, Bd. 1, Nr. 1, S. 45.
292. Егоров Ю. В., Пушкарев В. В., Ткаченко Е. В. О влиянии этилового спирта на сорбцию ионов стронция активной двуокисью марганца. — «Радиохимия», 1962, т. 4, № 3, с. 371.
293. Ткаченко Е. В., Пушкарев В. В., Егоров Ю. В. Адсорбция стронция активной двуокисью марганца из водно-этаноловых растворов. — «Изв. вузов. Химия и хим. технол.», 1962, т. 5, № 1, с. 172.
294. Lange E., Berger R. Über die Messung potentialbestimmender Ionenadsorption am AgI mittels potentiometrischer Fällungstitration. — «Z. Elektrochem.», 1930, Bd. 36, Nr. 3, S. 171.
295. Гапон Е. Н. Влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества. — «Журн. физ. химии», 1947, т. 21, № 2, с. 179.
296. Kolthoff I. M., Lingane J. J. The adsorption of silver and iodide ions by freshly precipitated silver iodide. The isoelectric point of the fresh precipitate. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1936, v. 58, No. 9, p. 1528.
297. Темкин М. И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами. — «Журн. физ. химии», 1941, т. 15, № 3, с. 296.
298. Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее приложения. Пер. с франц. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
299. Herzfeld K. F. Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe. — «Physik. Z.», 1913, Bd. 14, Nr. 1, S. 29.
300. Herczyńska E. Adsorption of H^+ and OH^- ions an answer to C. E. Mellish. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, v. 28, No. 1, p. 269.
301. Herczyńska E., Prószyńska K. Adsorption of H^+ and OH^- ions on Al surfaces. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1964, v. 26, No. 8, p. 1429.
302. Делакс П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. Пер. с англ. М., «Мир», 1967, с. 94.
303. Мартынов Г. А., Мулер А. Л. Статистическая теория специфической адсорбции ионов из растворов электролитов. — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967, с. 237.

304. Stillinger F. H., Jr., Kirkwood J. G. Theory of the diffuse double layer. — «J. Chem. Phys.», 1960, v. 33, No. 5, p. 1282.
305. Боголюбов Н. Н. Избр. труды. В 3-х т. Киев, «Наукова думка», 1970. Т. 2. Проблемы динамической теории в статистической физике.
306. Егоров Ю. В. Формула Ратнера и некоторые новые соотношения. — «Радиохимия», 1970, т. 12, № 2, с. 243.
307. Егоров Ю. В., Крылов Е. И. Влияние массы коллектора (гидратированного окисла) на сорбцию микроколичеств некоторых радиоактивных изотопов. — «Радиохимия», 1963, т. 5, № 2, с. 205.
308. Егоров Ю. В., Хрусталеv Б. Н. Конкурентные равновесия в радиохимических сорбционных системах с участием оксигидратных коллекторов. — «Радиохимия», 1967, т. 9, № 5, с. 569.
309. Kolařík Z., Szlaur J. Sorption radioaktiver Isotopen an Niederschlägen. IX. Sorption kleiner Zirkonium-, Ruthenium- und Uranmengen mittels Mangan (IV) — Hydroxyds. Einfluss der Komplexbildung auf das Sorptionsgleichgewicht. — «Collect. Czechoslov. Chem. Comm.», 1963, v. 28, No. 8, p. 1993.
310. Егоров Ю. В. О некоторых полуэмпирических сорбционных закономерностях, сводимых к закону действующих масс. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 3, с. 370.
311. Гапон Е. Н. Обмен ионов между твердой и жидкой фазами. II. Дифференциальные коэффициенты сорбции двух ионов. «Журн. физ. химии», 1941, т. 15, № 5, с. 665.
312. Каблуков И. А., Гапон Е. Н., Гриндель М. А. Физическая и коллоидная химия. М., Сельхозгиз, 1949, с. 31.
313. Никитин Б. А., Вдовенко В. М. Об адсорбции радия на стекле. — В кн.: Б. А. Никитин. Избранные труды. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956, с. 274.
314. Wdowenko V., Samoilowich A. The problem of adsorption of radium ions on glass and Guy's theory. — «Acta Physicochim. URSS», 1936, v. 4, No. 4, p. 613.
315. Lieser K. H. Kationenaustausch und Adsorption von Radionukliden an Glasoberflächen. — «Radiochim. acta», 1965, v. 4, No. 4, p. 225.
316. Егоров Ю. В. Оксигидратные коллекторы в радиохимии. IV. Два подхода к описанию вторичной сорбции ионных микрокомпонентов. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 5, с. 494.
317. Ратнер А. П., Кантор Т. В. Адсорбция мезотория II на сульфате бария. — «Докл. АН СССР», 1946, т. 52, № 1, с. 47.
318. Fajans K., Erdey-Grúz T. Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. — «Z. Phys. Chem.», 1931, Bd. A158, Nr. 1/2, S. 97.
319. King J. F., Greene U. T. III. The effect of the alkali and the alkaline earth ions on the adsorption of thorium B by silver bromide crystals. — «J. Phys. Chem.», 1933, v. 37, No. 8, p. 1047.
320. King J. F., Pine P. R. II. The adsorption of thorium B by thallium halide crystals in the presence of various ions. — «J. Phys. Chem.», 1933, v. 37, No. 7, p. 851.
321. Макаров Л. Л. Курс прикладной радиохимии. Л., Изд-во ЛГУ, 1966.
322. Радиохимия и химия ядерных процессов. Под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова. Л., Госхимиздат, 1960.
323. Ишина В. А., Френкlich М. С., Нечаев В. П. Изучение вторичной адсорбции европия на $BaSO_4$. I. Влияние собственного иона

- осадка. Изотерма адсорбции. — В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.—Л., «Наука», 1965.
324. **Егоров Ю. В., Хрусталеv Б. Н.** О конкуренции электролита-коагулянта с микроколичествами радиоактивных изотопов в сорбционных системах. — «Тр. Уральск. политехнич. ин-та им. С. М. Кирова», 1966, № 148, с. 93.
325. **Закгейм А. Ю.** Об одном пределе применимости законов термодинамики. — «Журн. физ. химии», 1966, т. 40, № 8, с. 1943.
326. **Степин Б. Д.** О термодинамической классификации чистых веществ. — В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М., «Наука», 1970, с. 17.
327. **Литтл Л.** Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ. М., «Мир», 1969.
328. **Егоров Ю. В.** Об отклонениях от закона Генри в радиохимических сорбционных системах. — В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.—Л., «Наука», 1965.
329. **Любимов А. С., Егоров Ю. В., Крылов Е. И.** О составе активной «двуокиси марганца» — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1966, т. 2, № 12, с. 2175.
330. **Любимов А. С., Егоров Ю. В., Крылов Е. И.** О соосаждении ионов двухвалентного марганца и бария с гидратированной двуокисью марганца, получаемой восстановлением перманганата бария. — «Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук», 1965, № 11, вып. 3, с. 40.
331. **Изучение осадков активной двуокиси марганца методами физико-химического и рентгенофазового анализов.** — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1967, т. 3, № 7, с. 1202. Авт.: Любимов А. С., Егоров Ю. В., Крылов Е. И., Санников Ю. И.
332. **Циборовский Я.** Процессы химической технологии. Пер. с польск. Л., Госхимиздат, 1958, с. 209.
333. **Moore T. E., Ellis M., Selwood P. W.** Solid oxides and hydroxides of manganese. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, v. 72, p. 856.
334. **Егоров Ю. В., Любимов А. С.** Оксигидратные коллекторы в радиохимии. III. О природе неоднородности сорбционных центров некоторых препаратов активной двуокиси марганца. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 2, с. 215.
335. **Егоров Ю. В., Крылов Е. И.** О некоторых особенностях сорбции стронция-90 активной двуокисью марганца. — «Радиохимия», 1963, т. 5, № 2, с. 211.
336. **Архангельский Л. К.** Диссоциационные представления как один из способов описания ионообменного равновесия. — В кн.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968, с. 49.
337. **Либинсон Г. С.** Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М., «Наука», 1969.
338. **Солдатов В. С., Пестрак А. Ф.** О константах равновесия ионообменных процессов. — В кн.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968, с. 25.
339. **Siclet G., Lenoir J., Eyraud C.** Réactions d'échanges ioniques entre un précipité de silice-alumine et une solution aqueuse. — «Bull. Soc. chim. France», 1966, No. 9, p. 2995.
340. **Mellish C. E., Payne J. A.** Selective adsorption of promethium on to surfaces from aqueous solution. — «Proc. Chem. Soc.», 1964, June, p. 185.
341. **Taylor J. A. G., Hockey J. A., Pethica B. A.** The silica-water in-

- terface. — «Proc. Brit. Ceram. Soc.», 1966, No. 5, p. 133. Discuss, 199.
342. **Лефтин Х. П., Хобсон М. С., мл.** Применение спектрофотометрии к исследованию каталитических систем. — В кн.: Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. Пер. с англ. М., «Мир», 1967, с. 7.
343. **Heald W. R.** Characterization of exchange reactions of strontium or calcium on four clays. — «Soil Sci. Soc. Amer. Proc.», 1960, v. 24, No 2, p. 103.
344. **Muljadi D., Posner A. M., Quirk J. P.** The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. III. The effect of temperature on adsorption. — «J. Soil. Sci.», 1966, v. 17, No. 2, p. 238.
345. **Маринский Я. А.** Интерпретация ионообменных явлений. — В кн.: Ионный обмен. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 9.
346. **Китченер Дж.** Физическая химия ионообменных смол. — В кн.: Новые проблемы современной электрохимии. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962, с. 95.
347. **Kolařík Z., Kouřim V.** Sorption radioaktiver Isotopen an Niederschlägen, IV. Sorption des Yttriums am Eisen (III) — Hydroxyd. — «Collect. Czechosl. Chem. Comm.», 1961, v. 26, No. 4, p. 1082.
348. **О сорбции** некоторых радиоактивных изотопов активной двуокисью марганца из водных растворов. — «Радиохимия», 1962, т. 4, № 1, с. 49. Авт.: Пушкирев В. В., Ткаченко Е. В., Егоров Ю. В., Любимов А. С.
349. **Шуваева Г. М., Гапон Е. Н.** Вторичная адсорбция ионов на алюминатной окиси алюминия. — «Журн. аналит. химии», 1953, т. 8, № 1, с. 50.
350. **Егоров Ю. В.** Оксигидратные коллекторы в радиохимии. VII. Особенности спрямления конкурентных изотерм. — «Радиохимия», 1972, т. 14, № 2, с. 183.
351. **Хан О.** Прикладная радиохимия. Пер. с англ. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
352. **Давыдов Ю. П.** К вопросу о природе коллоидов радиоактивных элементов. — «Радиохимия», 1967, т. 9, № 1, с. 94.
353. **Жарков А. П., Ильменкова Л. И.** Влияние кремневой кислоты на поведение ниобия в азотнокислых растворах. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 5, с. 550.
354. **Скульский И. А., Любимов А. А.** Адсорбция иттрия-91 и цезия-137 из морской воды и водных растворов различного возраста на стекле и фторопласте-4. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 2, с. 272.
355. **Ichikawa F., Sato T.** Studies of the behaviour of carrier-free radioisotopes. IV. Some behaviours of carrier-free silicon-31 from the view point of radiocolloid formation. — «Radiochim. acta» (BRD), 1970, v. 13, No. 2, p. 69.
356. **Ганеев И. Г., Пахомов В. И.** О механизме растворимости кварца в чистой воде в широком диапазоне температур и давлений. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 2, с. 351.
357. **Спицын В. И., Берновская Р. Н., Попов Н. И.** Гидролитические свойства ультрамалых количеств церия-144. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 4, с. 855.
358. **Роль кремниевой кислоты** в образовании псевдоколлоидов. — «Радиохимия», 1967, т. 9, № 4, с. 397. Авт.: Синицына Г. С., Ильменкова Л. И., Раевский Б. Н., Тарлаков Ю. П.

359. Аксельруд Н. В., Спиваковский В. Б. О произведении растворимости и растворимости. — «Укр. хим. журн.», 1959, т. 25, № 1, с. 14.
360. Гайсинский М. Н. О радиоколлоидах и произведении растворимости. — «Радиохимия», 1969, т. 11, № 4, с. 479.
361. Давыдов Ю. П. К вопросу о произведении растворимости гидроокисей металлов. — «Радиохимия», 1967, т. 9, № 1, с. 52.
362. Комарь Н. П. Исследование ступенчатого гидролиза. — «Уч. зап. Харьковск. ун-та», 1963, т. 133; «Тр. хим. фак-та и Н.-ис. ин-та химии ХГУ», т. 19, с. 189.
363. Кребс Г. Неорганические высокополимеры. — В кн.: Неорганические полимеры. М., Изд-во иностр. лит., 1961, с. 30.
364. Курс физической химии. В 2-х т. Т. 2. М., «Химия», 1966. Авт.: Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н. и др.
365. Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф. О некоторых возможностях применения метода последовательной десорбции при изучении адсорбции ионов из растворов. — В кн.: Радиохимические методы определения микроэлементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 59.
366. Френкель Я. И. Собр. избр. трудов. В 3-х т. Т. 2. Теория явлений конденсации и адсорбции. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958.
367. Schweitzer D. G. The origin of irreversibility from conventional equilibrium concepts. — «Phys. Letters», 1968, v. A27, No 6, p. 402.
368. Егоров Ю. В. Радиоколлоиды в сорбционных системах. I. Система с переменной массой сорбента. — В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 117.
369. Давыдов Ю. П. Некоторые особенности свойств гидролизованых форм плутония (IV). — «Радиохимия», 1972, т. 14, № 2, с. 216.
370. Иофа Б. З., Ющенко А. С. О равновесии гидролиза соединений циркония. — «Журн. неорган. химии», 1965, т. 10, № 2, с. 558.
371. Бетенеков Н. Д. Канд. дис. Свердловск, 1971.
372. Егоров Ю. В., Николаев В. М. Радиоколлоиды в сорбционных системах. II. Изотерма коллективной сорбции в системе с переменной массой сорбента. — «Радиохимия», 1965, т. 7, № 3, с. 273.
373. Егоров Ю. В., Любимов А. С., Хрусталеv Б. Н. III. Влияние концентрации водородных ионов. — Там же, № 4, с. 386.
374. Никольский Б. П., Трофимов А. М., Панфилова Г. Г. Адсорбция циркония и ниобия силикагелем. — «Радиохимия», 1959, т. 1, № 3, с. 283.
375. Mellish C. E., Payne J. A. The adsorption of ^{147}Pm from solution on to metal surfaces. — «Radiochim. acta», 1967, v. 7, p. 153.
376. Walton G. N., Hesford E., Williams J. M. The adsorption of radioactive cations and anions on steel surfaces. — «Chim. acqua reattori nucl.», Roma, 1963», Roma, 1966, v. 15, p. 17.
377. Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д. Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). — В кн.: Межфазная граница газ — твердое тело. Пер. с англ. М., «Мир», 1970.
378. Старик И. Е. Захват малых примесей твердыми телами при их осаждении из растворов. — «Кинетика и катализ», 1961, т. 2, № 5, с. 648.
379. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.—Л., «Наука», 1965, с. 39.
380. Гребенщикова В. И., Давыдов Ю. П., Першин А. С. К вопросу образования осадков гидроокиси европия.—«Радиохимия», 1971, т. 13, № 4, с. 521.

381. **Гриджина Г. И.** Изучение состояния ниобия в щелочных и солянокислых растворах методом диализа. — «Журн. неорган. химии», 1963, т. 8, № 3, с. 634.
382. **Малашевич Л. Н., Левина С. А., Ермоленко Н. Ф.** О характере взаимодействия цеолитов с водными растворами солей трехвалентного железа. — «Коллоидн. журн.», 1969, т. 31, № 4, с. 543.
383. **Степанов А. В., Шведов В. П.** Исследование гидролиза Се электромиграционным методом в азотнокислых растворах. — «Журн. неорган. химии», 1965, т. 10, № 4, с. 1000.
384. **Beran M.** Mononukleare hydrolysenkomplexe des thoriums. — «Collect. Czechosl. Chem. Comm.», 1967, v. 32, No 4, p. 1368.
385. **Morozumi T., Posey F. A.** An application of the electrochemical pH-stat to study on the hydrolysis of metal ions. — «J. Electrochem. Soc. Japan» (Engl. Ed), 1967, v. 35, No, p. 166.
386. **Sullivan J. H., Jr., Singley J. E.** Reactions of metal ions in dilute aqueous solution: hydrolysis of aluminum. — «J. Amer. Water Works Assoc.», 1968, v. 60, No. 11, p. 1280.
387. **Beneš P., Garba A.** A radiotracer study of manganese adsorption on glass from very dilute aqueous solutions. — «Radio chim. acta», 1966, v. 5, No. 2, p. 99.
388. **Vydra F., Galba J.** Sorption of hydrolytic products of iron (III), aluminium (III) and chromium (III) on the silica column and its analytical use. — «Z. analyt. Chem.», 1968, Bd. 235, Nr. 2, S. 166.
389. **Kohlschütter H. W., Getrost H., Miedtank S.** Adsorption der Komponente Aluminium aus Aluminiumchloridlösungen an Silicagel. — «Z. anorgan. and allgem. Chem.», 1961, Bd. 308, Nr. 1—6, S. 190.
390. **Бетенеков Н. Д., Пузако В. Д., Егоров Ю. В.** Радиоколлоиды в сорбционных системах. IX. Область сорбционной неоднородности микроколичеств иттрия. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 5, с. 755.
391. **Егоров Ю. В.** VI. Аквакислотная модель коллектива разнородственных частиц. — Там же, № 3, с. 357.
392. **Давыдов А. В., Маров И. Н.** Изучение комплексообразования протактиния с хлорид- и сульфат-ионами сорбцией на силикагеле. — В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 134.
393. **Sakanoue M., Takagi T., Maeda M.** Studies of the adsorption and electrodeposition of protactinium. — «Radio chim. acta», 1966, v. 5, No. 2, p. 79.
394. **Дерягин Б. В., Чураев Н. В.** Новые свойства жидкости. М., «Наука», 1971.
395. **Мецик М. С.** Свойства водных пленок между пластинками слюды. — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., «Наука», 1972, с. 189.
396. **Müller K.** Die Struktur der elektrischen Doppelschicht am Platin. — «Z. phys. Chem.» (DDR), 1970, Bd. 243, Nr. 5—6, S. 293.
397. **Давыдов Ю. П.** К вопросу о коллоидах и радиоколлоидах. — «Радиохимия», 1972, т. 14, № 1, с. 140.
398. **Фомин В. В.** К определению состава соединений в растворе. — «Журн. неорган. химии», 1967, т. 12, № 10, с. 2850.
399. **Aveston J., Anacker E. W., Johnson J. S.** Hydrolysis of molybdenum (VI). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates. — «Inorgan. Chem.», 1964, v. 3, No. 5, p. 735.
400. **Baes C. F., Jr., Meyer N. J., Roberts C. E.** The hydrolysis of

- thorium (IV) at 0 and 95°. — «Inorgan. Chem.», 1965, v. 4, No. 4, p. 518.
401. Hugel R. Etude de l'hydrolyse de l'ion Pb^{2+} dans les solutions de perchlorate de sodium. — «Bull. Soc. chim. France», 1964, No. 7, p. 1462.
402. Johansson G., Olin Å. On the structures of the dominating hydrolysis products of lead (II) in solution. — «Acta chem. scand.», 1968, v. 22, No. 10, p. 3197.
403. Marcus Y. The law of mass-action versus non-ideal behaviour in distribution equilibria. — «Pure and Appl. Chem.», 1969, v. 20, No. 1, p. 85.
404. Бурков К. А., Лилич Л. С. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах. — В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1968, с. 134.
405. Lassner E., Püschel R. Zur Chemie der wässrigen Lösungen von Niob und Tantal. — «J. Less-Common Metals», 1967, v. 12, No. 2, p. 146.
406. Roy A. P. Contribution à l'étude potentiométrique de l'hydrolyse des ions zirconium et hafnium en milieu perchlorique. — «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1968, v. 65, No. 3, p. 475.
407. Егоров Ю. В. Радиокolloиды в сорбционных системах. VII. Следствия оляционной димеризации. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 3, с. 364.
408. Старик И. Е., Гинзбург Ф. Л. Состояние микроколичеств радиоэлементов в разбавленных растворах. VIII. Адсорбция лантана на кварцевом стекле и плексиглазе. — «Радиохимия», 1959, т. 1, № 2, с. 171.
409. По поводу статьи Ю. П. Давыдова «К вопросу о природе коллоидов радиоактивных элементов». — «Радиохимия», 1967, т. 9, № 1, с. 105. Авт.: Старик И. Е., Ампелогова Н. И., Барбанель Ю. А. и др.
410. Шейдина Л. Д., Розовская Н. Г., Коварская Е. Н. К вопросу о методике исследования сорбции радиоэлементов. — «Радиохимия», 1971, т. 13, № 2, с. 180.
411. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
412. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
413. Поведение радиокolloидов церия в сорбционных системах. — «Радиохимия», 1963, т. 5, № 5, с. 622. Авт.: Николаев В. М., Крылов Е. И., Багрецов В. Ф. и др.
414. Егоров Ю. В., Николаев В. М., Любимов А. С. Радиокolloиды в сорбционных системах. IV. Роль нейтрального электролита. — «Радиохимия», 1966, т. 8, № 1, с. 8.
415. Власов Н. А., Морген Э. А. К вопросу о состоянии кремневой кислоты в водных растворах. — «Изв. Физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркутск. ун-те», 1964, т. 6, № 1, с. 192.
416. О сульфатных комплексах алюминия. — «Журн. прикл. химии», 1971, т. 44, № 3, с. 476. Авт.: Крыжановский М. М., Волохов Ю. А., Павлов Л. Н. и др.
417. Головатый Р. Н., Ощапковский В. В., Алексеенко Л. И. О соосаждении катионов некоторых тяжелых металлов в присутствии трилона Б. — «Укр. хим. журн.», 1960, т. 26, № 6, с. 771.

418. Теодорович И. Л. Применение аналитически определенных осадков в анализе. Ташкент, «Фан», 1967.
419. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Пер. с чешск. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 64.
420. Радиокolloиды в сорбционных системах. V. Влияние нейтральных комплексообразующих солей. — «Радиохимия», 1966, т. 8, № 4, с. 397. Авт.: Егоров Ю. В., Любимов А. С., Николаев В. М. и др.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аквакислота 19, 136, 146, 147, 154, 159, 160
- Аквакислотная модель 144, 146, 148, 151, 154—156, 159, 161—163, 170, 192, 195
- Аквогруппы 14, 19, 21, 34, 52, 56—58, 60, 62, 87, 121, 161, 163
- Брутто-распределение микрокомпонента 130, 133, 135, 136, 169, 195
- Вода
- адсорбированная 9, 11, 12, 22, 23, 29, 34, 172
 - вне решеточная 34
 - капиллярная 9, 14, 29
 - координированная 11, 17, 19, 21, 29
 - кристаллизационная 9, 11, 29
 - неструктурная 29
 - решеточная 34
 - связанная 8, 9, 12, 14, 16, 22, 23, 29, 33, 34, 51, 110
 - химически 12, 29, 37, 110
 - структурированная 11, 14, 29, 152
 - структурная 172
- Воды хемосорбция 13, 14, 34, 52
- Генри закон (изотерма), см. Изотерма Генри
- Генри
- константа 82, 130, 133, 139, 165
 - область 76, 82, 104, 128, 131
- Гетерополярные
- коллекторы 47, 50—52, 58, 63, 78—80, 87
 - кристаллы 50, 51, 79, 98
 - осадки 6
- Гидроксильные группы (ОН-группы) 10—14, 17—21, 29, 30, 33, 34, 37, 47, 48, 52, 55—58, 61—63, 87
- Гидролиз 18—20, 23—26, 31, 32, 42, 119—121, 136, 143—146, 149, 150, 153, 156, 159, 163, 170, 191, 192
- Двойной электрический слой 60, 80, 88, 89, 121, 123, 125, 146, 187
- Емкость оксигидратных сорбентов 8, 40, 65, 66, 70, 74—78, 97, 103, 127, 128, 194
- Закон
- действующих масс 27, 42, 44, 50, 57, 63—68, 73, 76, 86, 95, 96, 99, 105, 116, 130, 137, 147, 159, 164, 188, 194
 - Хлопина 50
- Изотерма сорбции
- БЭТ 40
 - Гапона 85
 - Генри (линейная) 38—40, 68—71, 77—81, 83, 97, 99, 101, 103—105, 115, 116, 127, 129, 131, 137, 139, 140, 143, 144, 146, 152, 153, 170, 189, 194, 195
 - конкурентная 92, 98, 124, 190, 195
 - Ланге и Бергера 78, 85, 87, 97, 194
 - Ленгмюра (гиперболическая) 38, 51, 67—72, 74, 77, 81, 92, 97, 100, 104, 105, 128, 131
 - логарифмическая 39, 69, 78, 97, 131
 - полулогарифмическая 46, 73, 186, 194
 - Темкина 78
 - Фрейндлиха (параболическая) 38, 39, 69, 71—74, 92, 104, 131, 194
 - ϵ -рН 118—120, 124, 129, 144—146, 148, 153, 154, 156, 158, 161—164, 167, 170, 171
- Кислотно-основное взаимодействие 48—50
- Комбинированное замещение 122, 123
- Константа обмена термодинамическая 49, 55, 65, 88, 93, 97, 135, 147
- Конкурентная изотерма, см. Изотерма конкуренции
- Конкурентная способность 42, 43, 125
- Конкурентное взаимодействие (действие) 38, 43, 125
- Конкуренция 43, 92, 93, 98, 119, 189, 194
- Конкурирующая примесь 7, 53, 65
- Конкурирующие ионы 93, 94, 126

- Коренмана правило 68, 69, 96, 194
- Коэффициент распределения 89
- Неоднородность сорбента химическая 103, 105, 113, 115, 128, 129, 195
- Неоднородность сорбционная 7, 69, 82—84, 86, 99, 102, 103, 115, 192
- Неоднородный сорбат 7, 40, 82, 102, 120, 130, 136, 137, 139—144, 148, 152, 154, 158, 160, 163, 165—167, 169, 170, 195
- Неоднородный сорбент 7, 51, 99, 101, 104, 117, 119, 120, 123, 127, 137, 138, 146, 195
- Ол-мостики (группы) 13, 19—21, 23, 29, 57, 58, 60, 63, 159
- Оляция 19, 137, 147, 159—163, 170, 193
- Оксоляция 13, 19, 20, 54, 60, 61, 137, 147, 163, 170
- Оксо-мостики (группы) 21, 23, 58, 60
- Параметр сродства 67, 71, 74—76, 103, 135, 194
- Потенциалопределяющие ионы 79—81, 90, 124, 127
- Принцип (правило) Панета — Фаянса — Хана 50, 61
- Протолиз 19, 31, 58, 119, 140, 147, 156, 159, 160, 163, 167, 170
- Протонирование 140, 163
- Псевдоколлоиды 42, 130, 132—136, 140, 145, 156, 169, 170, 190
- Равновесие сорбционное эмпирическое 7, 28, 45, 52, 67, 117, 144
- Радиоколлоиды 102, 130, 131, 137, 141, 164, 165, 170, 191—193
- Собственные ионы осадка 54, 59, 88, 90, 188
- Соосаждение
- изоморфное 47, 59, 68, 69, 96, 186
 - координационное 46, 48, 50, 59, 96, 152
- Сорбента
- степень заполнения 65, 103, 137, 139
 - теоретическая масса 102, 106, 116
 - эффективная масса 102, 107, 116
- Сорбции
- коэффициент 40, 42, 82
 - механизм 3, 7, 41, 44, 57, 63, 68, 87, 96—98, 181
 - степень 39, 40, 42, 83, 86, 92, 97, 138, 194
- Сорбционное отношение 82, 91, 95, 97, 129, 133, 139, 147, 156, 161, 165, 168—170
- Сорбционный
- комплекс 38, 44—47, 194
 - центр 38, 40, 44, 64, 68, 70, 73, 75, 76, 96, 101, 103, 105, 113, 122, 138, 145, 194
- Сорбция
- вторичная 48, 58, 62—64, 86—89, 98, 188, 190, 195
 - первичная 48, 58, 59, 63, 64, 79, 80, 88
 - молекулярная 42, 46, 152, 164, 181, 183
 - потенциалопределяющая 62, 78, 87, 88, 97, 98, 194
- Старение 13, 15, 21—29, 32, 33, 52, 66, 75, 97, 175—178
- Амфотерности
- гидроксокомплексная теория 54—59, 64, 96
 - оксикислотная теория 54—56, 96
 - пептизационная теория 54, 56, 78, 96
- Теория (модель) сорбции
- гидроксокомплексная 74, 135
 - ионообменная (обменная) 42, 57, 64, 74, 98
 - оксикислотная 48, 84, 86, 87, 97—99, 117, 129, 137, 152, 194, 195
 - Фервея — Кольтгофа — Ратнера 6, 48, 86, 87, 123, 195
 - электрохимическая 48, 57, 64, 98
- Физическое модифицирующее воздействие 75, 97
- Формула
- вириальная 80, 88, 97, 124
 - Никольского 50
 - Ратнера 50, 89—92, 189

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение	5
Глава 2. Проблема связанной воды в гидратных осадках	8
2.1. Общее состояние проблемы и классификация форм связанной воды	8
2.2. Оксигидрат железа (III)	15
2.3. Природа связанной воды в оксигидрате железа	29
2.4. Оксигидрат алюминия	31
2.5. Гидратированная двуокись марганца	34
Глава 3. Статика сорбции электролитов оксигидратными коллекторами	38
3.1. Изотерма сорбции и ее истолкование	38
3.2. Зависимость степени сорбции примеси от массы коллектора	39
3.3. Влияние рН на распределение ионов сорбата	41
3.4. Системы с конкуренцией	43
3.5. Сорбционные центры оксигидратов и сорбционный комплекс	44
3.6. Современные теории амфотерности и сорбция	53
Глава 4. Однородные системы	64
4.1. Однородная сорбционная модель	64
4.2. Закон действующих масс и ленгмюровская модель	66
4.3. Изотерма Генри и правило Коренмана	68
4.4. Пуассоновская модель и сорбционные изотермы	69
4.5. Интерполяционные возможности параболической изотермы	71
4.6. Полулогарифмическая изотерма	73
4.7. Емкость оксигидратных коллекторов и параметр сродства	74
4.8. Потенциалопределяющая сорбция; изотерма Ланге и Бергера	78
4.9. Обратный закон Генри и влияние массы коллектора	81
4.10. Уравнение Курбатовых	83
4.11. Роль концентрации ионов водорода. Следствия оксикислотной модели	84

4.12.	Оксикислотная модель и теория Ратнера	86
4.13.	Новая изотерма вторичной адсорбции	88
4.14.	Конкурентные изотермы	92
4.15.	Однородные системы. Выводы	96
Глава 5. Неоднородный сорбент		99
5.1.	Классификация отклонений от закона Генри	99
5.2.	Признаки неоднородности за пределами выполнения закона Генри и их связь с составом сорбента	104
5.3.	Химическая неоднородность и ее влияние на вид сорбционной изотермы	113
5.4.	Влияние неоднородной массы коллектора на сорбцию примеси	115
5.5.	Роль концентрации ионов водорода	117
5.6.	Роль фонового электролита	125
5.7.	Неоднородный сорбент. Выводы	127
Глава 6. Неоднородный сорбат		130
6.1.	Предварительное обсуждение вопроса	130
6.2.	Брутто-распределение. Постановка задачи	135
6.3.	Влияние массы коллектора. Вид изотермы для систем с переменной массой	137
6.4.	Роль концентрации ионов водорода. Аквакислотная модель	144
6.5.	Следствия аквакислотной модели	148
6.6.	Пути усложнения аквакислотной модели	154
6.7.	Роль фонового электролита и комплексных соединений	164
6.8.	Неоднородный сорбат. Выводы	169
Список литературы		172
Предметный указатель		195

Юрий Вячеславович Егоров

СТАТИКА СОРБЦИИ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ОКСИГИДРАТАМИ

Редактор **А. А. Алексеева**
Художественный редактор **А. Т. Кирьянов**
Переплет художника **Н. Н. Румянцева**

Технический редактор **Н. А. Власова**
Корректор **М. А. Жарикова**

Сдано в набор 21/VI 1974 г.
Подписано к печати 20/VIII 1974 г.
Т-13548 Формат 84×108¹/₃₂ Бумага типографская № 2
Усл. печ. л. 10,5 Уч.-изд. л. 11,2 Тираж 1090 экз.
Цена 1 р. 28 к. Зак. изд. 69290 Зак. тип. 1029

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

В 1975 году выйдет в свет книга

ГАЛКИН Н. П., ЗАЙЦЕВ В. А., СЕРЕГИН М. Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М., Атомиздат, 1975 (III кв.), 15 л., 3000 экз., 1 р. 70 к., в пер.

Книга посвящена вопросам улавливания и переработки различных фторсодержащих газов, выделяющихся при производстве фосфорных удобрений, алюминия, фторорганических и других соединений, при производстве неорганических фторидов радиоактивных и цветных металлов. Описаны важнейшие технологические схемы и процессы регенерации отходящих промышленных газов с подробным физико-химическим обоснованием их.

Книга предназначена для работников различных отраслей промышленности, связанных с получением и использованием соединений фтора, а также может быть полезна аспирантам и студентам вузов соответствующих специальностей.

Заказы принимают все книжные магазины, распространяющие научно-техническую литературу. В Москве обращайтесь по адресу: Москва, Центр, ул. Петровка, 15, магазин № 8, отдел «Книга — почтой».

АТОМИЗДАТ

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
17	14-я св.	которого выражается об- щей формулой $\text{FeO}_n(\text{OH})_{n-2n}$	который на основании ана- лиза ИК-спектров и дан- ных
31	3-я сн.	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$
80	15-я св.	$B^0 = k(1 - \varphi_0 F/RT) =$ $= \text{const}$	$B^0 = k(1 + \varphi_0 F/RT) =$ $= \text{const}$
126	7-я сн.	$d\pi_2/d\mu_3 > 0$	$d\pi'_2/d\mu_3 > 0$
153	9-я св.	если рН не зависит	если рН не зависит
168	5-я сн.	$\dots + (\omega_1, \dots, \omega_{2n-4})$	$\dots + (\omega_1 \dots \omega_{2n-4})$