

- римент. химия. -1999. -**35**, № 3. -С. 167—170.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. -М.: Химия, 1989.
14. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Dover, 1995.

15. Reichenberg D. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -**75**, № 3. -Р. 589—597.
16. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, № 4. -С. 711—733.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2010

УДК 543:541.18:543.544 – 414.5

А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

Изучена адсорбционная способность гидрофобного органокремнезема диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), предварительно гидрофилизированного ацетоном, по отношению к ионам металлов, гидролизующимся при pH 6—8 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} – группа I), а также к легкогидролизующимся в кислых областях: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} – группа II) и pH 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} – группа III). Установлено, что гидрофобно закрепленный слой молекул ацетона активно участвует в экстракционно-сорбционных процессах в организованной системе органокремнеземный сорбент—органический слой гидрофилизатора—водный раствор сорбата. Показано, что механизм переноса вещества из водной фазы в сольватный слой гидрофилизатора и далее на поверхность ДМХСА определяется преимущественным вкладом молекулярной хемосорбции нейтральных гидроксиокомплексов ионов металлов с участием остаточных силанольных групп органокремнезема.

ВВЕДЕНИЕ. Анализ современного состояния исследований по сорбционному концентрированию и разделению элементов свидетельствует, что не существует единого подхода к описанию механизма их сорбции на оксигидратных сорбентах (в том числе и кремнеземах) [1—6]. В результате этого затруднено прогнозирование условий и результатов адсорбции с учетом физико-химических характеристик и состояния сорбируемых ионов металлов в растворах, а также природы, числа и кислотно-основных свойств функциональных групп сорбента; возможности участия в сорбционных процессах молекул жидкой фазы. Так, при сорбции из водных сред одной из наиболее интересных моделей, учитывающей влияние молекул среды на сорбционные процессы и дополнительный гидролиз сорбата в приповерхностном гидратном слое, является модель “гетерогенного” гидролиза [6]. Ранее нами [7,8], на примере ряда легкогидролизующихся катионов (ЛГК) в кислой области pH оксигидратами титана (IV), олова (IV) и кремния (IV), показано, что скорость “приповерхностного” гидролиза и эффективность сорбции зависят от кис-

лотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы. При этом изначально сорбционно-активными формами могут быть катионные гидроксоформы сорбата, которые переходят в гидратный слой более “активной” воды, участвуют в “приповерхностном” гидролизе с образованием дополнительных нейтральных гидроксоформ и последующей их сорбцией поверхностью оксигидратов. В результате этого происходит сдвиг соответствующего равновесия и изменение его параметров, характерного для данной ионно-молекулярной формы в объеме водного раствора. По нашему мнению, предотвратив или заметно понизив “приповерхностный” гидролиз сорбата, например, за счет уменьшения числа поверхностных гидроксильных групп вследствие химического модифицирования по указанным группам органосиланами [3, 9, 10] и, таким образом, понизив плотность закрепленного слоя “активной” воды, удалось бы избежать заметного сдвига равновесия гидролиза катионных форм элементов в приповерхностном слое. В то же время использование гидрофобных сорбентов для сорбции электроли-

© А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая, 2010

тов из водных сред требует предварительной гидрофиллизации поверхности органическими молекулами дипольного характера.

Исходя из изложенного выше, интересным является изучение механизмов сорбции в гетерогенных системах гидрофобный органокремнеземный сорбент—органический слой гидрофиллизатора — водный раствор сорбата. В качестве такого сорбента нами выбран диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА), поверхность которого на 99.9 % гидрофобна за счет модифицирования по силанольным группам сорбционно-пассивными к ионно-молекулярным формам элементов углеводородными радикалами (диметилхлорсиланом) [3]. Сорбционно-активными центрами остаются остаточные OH-группы, число которых снижается (остаточная концентрация силанольных групп $\equiv\text{Si-OH}$ — 0.05 ммоль/г) при сохранении аморфной структуры, удельной поверхности (300 м²/г) и значения pH точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ 2.5—3.5) исходной кремнеземной матрицы А-300 [3, 11].

При гидрофиллизации поверхности ДМХСА могут быть использованы органические вещества дипольного характера класса спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др., молекулы которых гидрофобно закрепляются на поверхности по метильным группам ДМХСА, а их полярные группы направлены в сторону водного раствора, что и способствует распределению органокремнезема в водной фазе.

Цель настоящей работы состояла в изучении механизма и закономерностей сорбции микроколичеств ионов металлов поверхностью ДМХСА, импрегнированной ацетоном, в зависимости от кислотно-основных характеристик ионно-молекулярных форм и концентрации сорбата, pH водного раствора и времени контакта фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сорбцию проводили из растворов солей катионов, гидролизующихся при pH 6—8 (группа I) — Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , а также из растворов ЛГК, гидролиз которых протекает в кислой области: при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ (pH 0—2) (группа II) — Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} и при $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ (pH 3—6) (группа III) — Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} с концентрацией до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, где катионы существуют только в форме моноядерных частиц [12]. Эксперименты по сорбции исследуемых элементов осуществляли в статических условиях в установке механического встряхивания с термостатом открытого типа Е1ран-357 при температуре 293 ± 1 К. Необходи-

мые значения pH среды устанавливали добавлением растворов H_2SO_4 , NaOH, NH_4OH (0.1—3.0 моль/дм³) и контролировали с помощью электродной системы, состоящей из стеклянного электрода марки ЭСЛ, хлоридсеребряного электрода марки ЭВЛ-1М3-50 и милливольтметра pH-121. После установления равновесия в системе концентрат отделяли от раствора, и в последнем определяли остаточную концентрацию ионов металлов спектрофотометрически: Al^{3+} — с хромазуолом, Ga^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} — с ксиленоловым оранжевым, In^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} — с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР), Sb^{3+} — с иодидом калия, Fe^{3+} — с сульфосалициловой кислотой, Ti^{4+} — с хромотроповой кислотой, Ni^{2+} — с диметилглиоксимом, Co^{2+} — с нитрозо-R-солью [13]. Степень сорбции (S , %) сорбата рассчитывали по формуле: $S = (c_{\text{исх}} - c_{\text{р}}) \cdot 100 / c_{\text{исх}}$, где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{р}}$ — исходная и равновесная концентрации ионов в растворе. Десорбцию (D , %) осуществляли в динамических условиях раствором 1 моль/дм³ H_2SO_4 объемом 5—50 см³ и рассчитывали по формуле: $D = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / A \cdot m$, где V — объем раствора, см³; m — масса сорбента, г; $c_{\text{дес}}$ — равновесная концентрации адсорбата в растворе после десорбции, моль·дм⁻³; A — количество адсорбированного компонента, моль·г⁻¹. Предварительные опыты показали, что максимальная степень извлечения достигается при соотношении твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз Т:Ж=1:250 и не зависит от природы сорбируемого иона. В ходе последующих экспериментов все исследуемые сорбционные системы содержали 0.1 г ДМХСА, предварительно импрегнированного (смоченного) 1.5 см³ ацетона, объем которого достаточен для полной гидрофиллизации поверхности, и 25 см³ водного раствора с заданной концентрацией соответствующего иона.

Результаты сорбционного извлечения ионов в зависимости от кислотности (pH) дисперсионной среды поверхностью ДМХСА представлены на рис. 1, а и в сравнении с исходной матрицей А-300 — на рис. 1, б. Наблюдаемые закономерности адсорбции ионов можно объяснить с позиций взаимосвязи состояния поверхности сорбента при заданных значениях pH и кислотно-основных свойств сорбируемых форм элементов [12]. Как видно из рис. 1, а, б, для катионов группы I максимальное извлечение, хотя и в разной степени, достигается при $\text{pH}_{\text{опт}}$ 6—8, что значительно больше величины $\text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ 2.5—3.5, и не зависит от типа аэросила. Это дает нам основания предположить, что в случае ДМХСА, как и для А-300, приори-

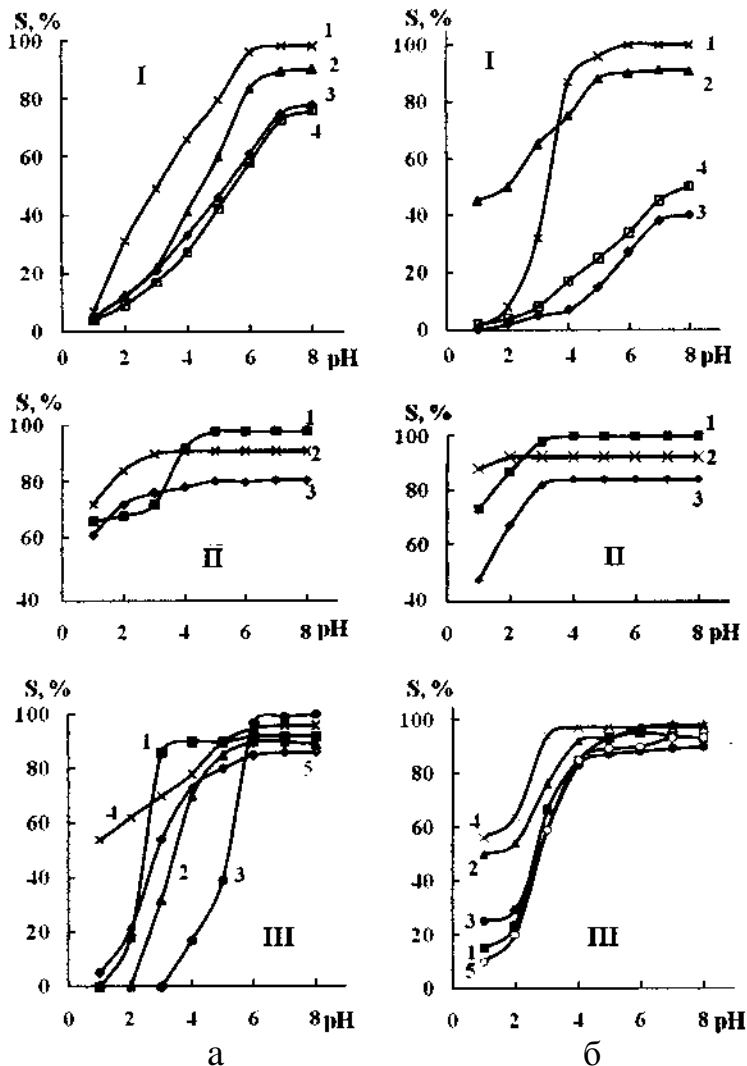


Рис. 1. Зависимость степени сорбционного извлечения исследуемых элементов аэросилами ДМХСА (а) и А-300 (б) в зависимости от рН раствора. I: 1 (x) — Zn^{2+} , 2 (Δ) — Cu^{2+} , 3 (\blacklozenge) — Co^{2+} , 4 () — Ni^{2+} ; II: 1 () — Ti^{4+} , 2 (x) — Sb^{3+} , 3 (\blacklozenge) — Bi^{3+} ; III: 1 () — Ga^{3+} , 2 (Δ) — In^{3+} , 3 (\bullet) — Al^{3+} , 4 (x) — Fe^{3+} , 5 (o) — Cr^{3+} .

тетной формой в качестве сорбата выступают нейтральные молекулы общего состава $M(OH)_n$, наличие которых при заданных значениях рН обуславливает их максимально возможное извлечение аэросилами. С другой стороны, максимум сорбции для группы I несомненно связан с кислотно-основными свойствами силанольных групп аэросилов. Так, в случае ДМХСА, характеризующегося более кислым характером силанольных групп по сравнению с А-300 [11], степень извлечения Ni^{2+} и Co^{2+} (кривые 3, 4) составляет 75—80 %, что за-

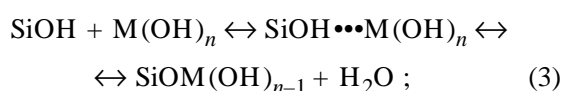
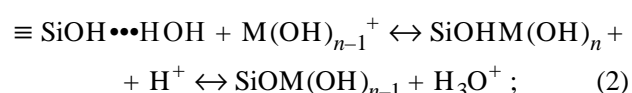
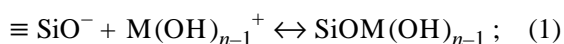
метно выше сорбции на аэросиле А-300 (40—50 %). В целом, извлечение нейтральных гидроксоформ I при pH_{opt} 6—8 на аэросиле А-300 и ДМХСА, согласно данным [7], происходит преимущественно за счет образования оловых или Н-связей между нейтральными молекулами гидроксидов элементов и слабодиссоциированными силанольными группами. Хотя не исключена и частичная физическая сорбция катионов I электростатического характера.

Несколько иная картина сорбционного поведения на аэросилах ДМХСА и А-300 (рис. 1, Па, Пб) характеризует катионы группы II, гидролиз которых начинается в кислой области (рН 0—2) при $pH < pH_{T.H.3}$. В отличие от I, сорбция II с разной степенью интенсивности (50—100 %) происходит практически во всей исследуемой области рН (1—8) независимо от типа аэросила. Даже при рН 1 элементы этой группы сорбируются ДМХСА на 60—70 %. Этот факт можно объяснить, учитывая состояние данных ионов в водных растворах. Известно [12], что уже при рН 1 определенная часть указанных ионов находится в виде нейтральных гидроксоформ. При этом степень извлечения рассматриваемых ионов связана с кислотно-основными свойствами сорбируемых гидроксоформ. Так, в ряду рассматриваемых ионов $Ti^{4+} > Sb^{3+} > Bi^{3+}$, расположенных согласно их кислотным характеристикам, наблюдается увеличение степени их сорбции ДМХСА. При сравнении значений pH_{opt} для ДМХСА и А-300 в случае сорбции отдельного катиона групп I или II существенных отличий не наблюдается, а сорбционно-активной формой является нейтральная молекула $M(OH)_n$ (таблица).

Для ЛГК (III), ступенчатый гидролиз которых осуществляется в слабокислой области рН 3—6, а поэтому, в силу неоднородности состава их ионно-молекулярных форм в указанном диапазоне, сорбцию на А-300 (рис. 1, IIIб) можно представить как результирующий эффект их взаимодействия с силанольными группами по нескольким механизмам одновременно согласно следующим схемам:

Физико-химические характеристики исследуемых элементов и количественные характеристики сорбции их на поверхности аэросилов А-300 и ДМХСА

Группа	M^{n+}	$pK_{гидр} M^{n+}$ [12]	$pH_{обр} M(OH)_n$ [12]	А-300 [7]		ДМХСА	
				$pH_{опт}$	$S, \%$	$pH_{опт}$	$S, \%$
II	Sb	-0.61	0.0	2.0	95	3.0	90
	Ti	-0.70	0.5	3.0	100	3.0	100
	Bi	1.30	1.0	3.0	85	3.0	80
III	Ga	2.90	3.0	4.0	95	3.0	90
	In	3.50	4.0	4.0	100	4.0	90
	Al	5.00	5.0	4.0	90	6.0	100
	Fe	2.58	4.0	4.0	95	5.0	95
I	Cr	4.20	5.0	4.0	95	5.0	85
	Cu	8.00	6.0	6.0	90	6.0	90
	Zn	9.10	6.0	6.0	100	6.0	100
	Ni	9.00	8.0	8.0	50	8.0	75
	Co	9.80	9.0	8.0	40	8.0	80



где $M = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$.

Так, на первом этапе катионные гидроксиформы могут сорбироваться частично депротонированными ОН-группами за счет электростатического притяжения с последующей гидролитической трансформацией в высшие гидроксиформы по схемам (1), (2). При наличии некоторого количества нейтральных гидроксиформ указанных катионов, сформированных в глубине раствора, предпочтительна молекулярная сорбция с образованием оловых, мостиковых Н-связей с силанольными группами (схема (3)). Таким образом, конечной (преимущественной) формой сорбата, как и в случае элементов I и II групп, являются нейтральные гидроксиформы, накопление которых на поверхности аэросила происходит как за счет перехода из водной фазы уже сформированных в глубине водного раствора, согласно соответствующим константам моноядерного гидролиза при заданном pH и концентрациях, так

и вследствие “приповерхностного” гидролиза. Причем pH образования гидроксиформ в последнем случае заметно отличается от известных значений для водной фазы. Причиной этому могут быть различия в активности приповерхностной воды, по сравнению с водой в глубине жидкой фазы.

Сравнение значений $pH_{опт}$ сорбции элементов группы III на А-300 и ДМХСА позволяет заметить изменение значений $pH_{опт}$ при переходе к ДМХСА (таблица). Кроме того, значения $pH_{опт}$ извлечения ЛГК ДМХСА практически совпадают с pH образования нейтральных гидроксиформ исследуемых элементов в водном растворе. Следовательно, можно утверждать, что извлечение катионов III группы поверхностью ДМХСА, как и для выше рассмотренных катионов I и II групп, также объясняется преимущественно молекулярной сорбцией их нейтральных форм согласно схеме (3). Подтверждением это-

му могут служить результаты сорбции представителей катионов группы III Ga^{3+} и In^{3+} из водных растворов, содержащих ацетат натрия (0.5 моль/дм³) (рис. 2). Известно [14], что в присутствии ацетат-иона равновесие гидролиза указанных катионов сдвигается в щелочную область pH. При этом, если в отсутствие ацетат-ионов значение $pH_{опт}$ сорбции составляет для Ga^{3+} pH 3, а для In^{3+} pH 4 (рис. 1, Ша, кривые 1,2), то в их присутствии максимальная сорбция данных элементов достигается только после pH 6 (рис. 2), то есть когда образуются нейтральные формы исследуемых

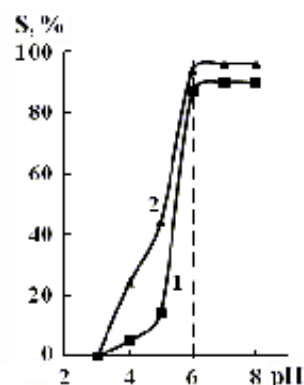
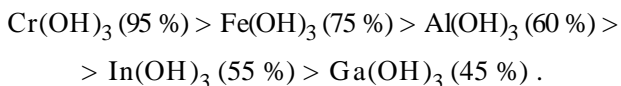


Рис. 2. Зависимость степени сорбционного извлечения Ga^{3+} (1), In^{3+} (2) из 0.5 моль/л растворов ацетата натрия ДМХСА в зависимости от pH раствора.

ионов с последующим химическим связыванием их в виде поверхностных гидроксокомплексов.

Доказательством прочного закрепления сорбатов поверхностью ДМХСА служат экспериментальные данные по десорбции всех рассматриваемых элементов раствором 1 моль·дм⁻³ H₂SO₄. Установлено, что 50 см³ раствора H₂SO₄ десорбирует катионы I количественно. Десорбция Ti⁴⁺ проходит сложнее (35 %) вследствие его повышенного сродства к кремнеземной матрице. Для Sb³⁺ и Bi³⁺ заметная десорбция (80—90 %) кислыми растворами, с нашей точки зрения, связана с различиями в кислотно-основных характеристиках сорбатов и сорбента. Степень десорбции ЛГК III группы коррелирует с величиной основности их нейтральных гидроксоформ:



Учитывая состав и строение гидрофилизированной поверхности ДМХСА, кинетика сорбции в данной организованной гетерогенной системе может быть описана с позиций представлений о модифицированной поверхности как о поверхностно-слоистом сорбенте [15]. Применение таких представлений позволило установить, что в целом процесс переноса сорбата из водной фазы на твердую поверхность носит двухстадийный характер — достаточно быстрая начальная стадия, за которой следует более медленный процесс. Как показал анализ кинетических кривых сорбции на

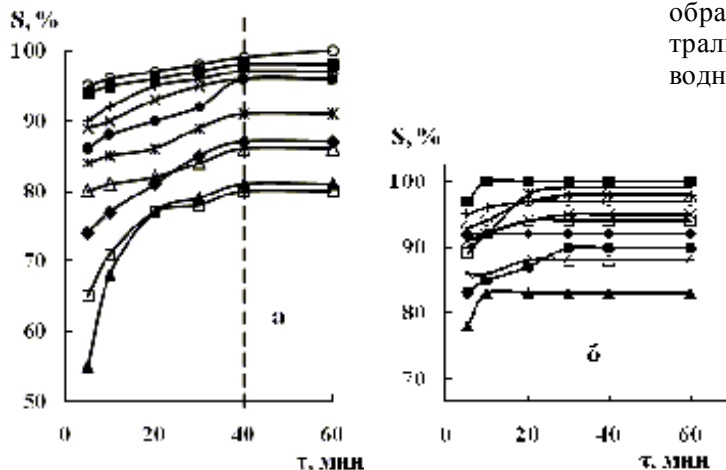


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции исследуемых элементов на аэросилах ДМХСА (а) и А-300 (б) при значениях pH^{орг}: —○— Zn²⁺, — — Ti⁴⁺, —+— Fe³⁺, —x— Ga³⁺, —●— Al³⁺, —ж— In³⁺, —Δ— Cu²⁺, —◆— Sb³⁺, — — Cr³⁺, —Δ— Bi³⁺.

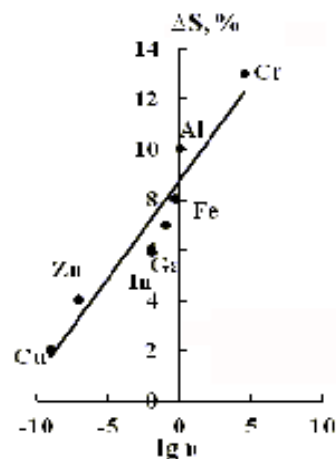


Рис. 4. Связь величины $\Delta S(\%) = S(40 \text{ мин}) - S(5 \text{ мин})$ при сорбции на ДМХСА со скоростью обмена молекул воды в аквакомплексах исследуемых элементов ($y = 0.780x + 8.793$, $R^2 = 0.934$).

ДМХСА (рис. 3, а), уже в первые минуты после приведения в контакт ДМХСА с раствором сорбируется большая часть сорбата, а для достижения равновесного состояния системы независимо от природы элемента требуется значительное время — до 40 мин. При этом разница в степенях извлечения исследуемых элементов за 40 и 5 мин $\Delta S(\%) = S(40 \text{ мин}) - S(5 \text{ мин})$ не превышает 25 % и находится в обратной зависимости с лабильностью их аквакомплексов (v — скорость замены молекул воды в аквакомплексах за время τ , с) [16], выраженной в логарифмическом виде (рис. 4). Таким образом, чем быстрее происходит образование нейтральной гидроксоформы исследуемого элемента в водном растворе, тем менее заметно изменение степени извлечения при установлении сорбционного равновесия в системе ДМХСА—органический слой гидрофилизатора—водный раствор сорбата. В случае аэросила А-300 (рис. 3, б) скорость установления равновесия в целом меньше (до 30 мин) по сравнению с модифицированным сорбентом и зависит в случае ЛГК от их способности к гидролизу. Определяющее влияние процессов акватации и гидролиза в приповерхностном слое на кинетику сорбции исследуемых ионов аэросилом А-300 подтверждается близкой к линейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе и склонностью элементов к гидролизу, характеризуемой со-

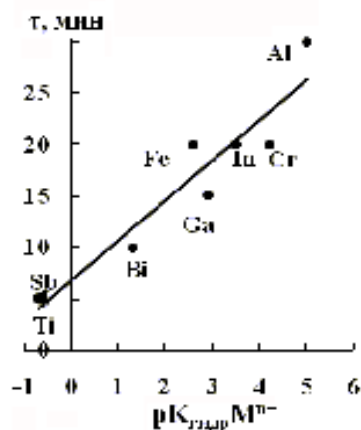


Рис. 5. Связь времени установления равновесия в гетерогенных системах аэросил А-300—растворы ЛГК с величиной $pK_{\text{гидр}}M^{n+}$ ($y=3.893x + 6.781$, $R^2 = 0.907$).

ответствующей константой равновесия $pK_{\text{гидр}}M^{n+}$ (рис. 5). Заметное увеличение времени контакта фаз для ДМХСА по сравнению с А-300 связано с тем, что скорость переноса сорбата из объема водного раствора к поверхности сорбента осуществляется с участием импрегнированного органического слоя (ацетона). Эти процессы в сольватно-гидратном слое на поверхности ДМХСА и оказывают лимитирующее влияние на кинетику сорбции исследуемых ионов, а сама хемосорбция молекул сорбата по силанольным группам кремнеземной поверхности протекает достаточно быстро.

Для более строгого доказательства указанных процессов и механизмов их протекания нами построены соответствующие изотермы, геометрия которых подтверждает наблюдаемые различия в поведении катионов разных групп при переходе из водной фазы на поверхность ДМХСА (рис. 6). Так, для представителей I группы катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} изотермы имеют типичный S-характер (рис. 6, а). В случае ЛГК (рис. 6, б, в) изотермы сорбции на ДМХСА представляются комбинированными и не имеют аналогов типам изотерм, отвечающих об-

щезвестной классификации Джайлса [17], и состоят из нескольких ветвей разной продолжительности и геометрии. Первая — выходящая из нулевой координаты, характеризуется различной длиной и углом наклона относительно оси абсцисс, и соответствует сравнительно небольшой поглотительной емкости в зависимости от природы элемента. По нашему мнению, данный отрезок изотермы отвечает за переход молекулярной формы сорбата из объема водного раствора в сольватный слой гидрофилизатора. При условии его насыщения молекулы сорбата переходят на поверхностные силанольные группы сорбента, что и сопровождается образованием на изотерме второй практически вертикальной ветви, с выраженным отрицательным отклонением равновесных концентраций (в сторону оси ординат) при увеличении адсорбции, то есть обратимым смещением изотермы адсорбции в сторону понижения равновесной концентрации при росте адсорбции в целом. Это особенно четко проявляется на изотермах сорбции для ЛГК группы III (рис. 6, в). Такое перераспределение нейтральной формы сорбата в квазитройной гетерогенной системе органомкремнеземный сорбент—органический слой гидрофилизатора—водный раствор сорбата, по всей вероятности, обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями при переходе данной формы из одной фазы в другую. Об этом свидетельствует тот факт, что образование в водных растворах ЛГК группы III нейтральных частиц и пере-

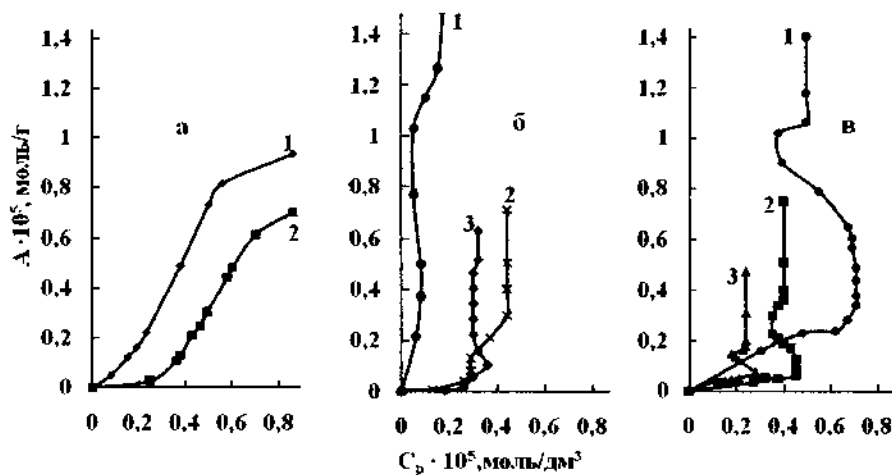


Рис. 6. Изотермы сорбции исследуемых ионов металлов на ДМХСА при значениях $pH_{\text{опт}}$, $T=293$ К, $m_c=0.1$ г, $\tau=60$ мин. а: 1 (♦) — Zn^{2+} ; 2 (Δ) — Cu^{2+} ; б: 1 (●) — Ti^{4+} ; 2 (x) — Sb^{3+} ; 3 (♦) — Bi^{3+} ; в: 1 (●) — Al^{3+} ; 2 () — Ga^{3+} ; 3 (Δ) — In^{3+} .

нос их из объема раствора к поверхности сорбента через органический слой растворителя (согласно представлениям о кинетике и термодинамике внешней диффузии) происходит менее активно, по сравнению с завершающей стадией — хемосорбцией молекул сорбата по остаточным силанольным группам ДМХСА, что отражается на форме изотерм сорбции.

С учетом сказанного выше можно констатировать, что ацетон как гидрофилизующий агент формирует закрепленный сольватный слой на поверхности ДМХСА, который экстрагирует из водного раствора при оптимальных значениях pH только нейтральные гидроксоформы ионов. При этом различия в механизме и в целом эффективности сорбции исследуемых катионов обусловлены кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых элементов к гидролизу, а также участием в сорбционно-экстракционных процессах гидрофобно закрепленного слоя дипольного растворителя. Как показано выше, эти различия нагляднее проявляются для ЛГК, что может быть использовано для их разделения с использованием организованной системы ДМХСА—дипольный растворитель, основываясь на знании кислотно-основных характеристик ионно-молекулярных форм указанных ионов в водных растворах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбційну здатність гідрофобного органокремнезема диметилхлорсиланаеросила (ДМХСА), попередньо гідрофілізованого ацетоном, по відношенню до йонів металів, що гідролізуються при pH 6—8 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} – група I), а також до йонів, що легко гідролізуються в кислому середовищі: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} — група II) та pH 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} — група III). Встановлено, що гідрофобно закріплений шар молекул ацетону бере активну участь в екстракційно-сорбційних процесах в організованій системі органокремнеземний сорбент—органічний шар гідрофілізатора—водний розчин сорбату. Показано, що механізм перенесення речовини з водної фази в сольватний шар гідрофілізатора і далі на поверхню ДМХСА визначається переважним внеском молекулярної хемосорбції нейтральних гідроксокомплексів йонів металів з участю залишкових силанольних груп органокремнезема.

SUMMARY. The adsorption properties of hydrophobic organosilica dimethylchlorosilaneerosil (DMCSA), previously hydrophilized by acetone, towards hydrolyzed metal

ions at pH 6—8 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} – I) and easily hydrolyzed ions in acidic areas: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} – II) and pH 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} – III) were studied. It established, that layer of molecules of acetone is actively involved in the extraction-sorption processes in an organized system of the organosilica sorbent—the organic layer hydrophilizer—adsorbate aqueous solution. It is shown the mechanism of transfer of adsorbate from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA is determined mainly by the contribution of molecular chemisorption of neutral hydroxo forms of metal ions with silanol groups of organosilica.

1. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. -М.: Атомиздат, 1975.
2. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
3. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
4. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, вып. 4. -С. 711—734.
5. Гунько В.М. // Теорет. и эксперимент. химия. -2000. -**36**, № 1. -С. 1—29.
6. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
7. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Ковалева А.Г. // Вісн. ОНУ. -2006. -**11**, вип.5. -С. 97—110.
8. Чеботарьев О.М., Рахлицька О.М., Паладенко Т.В. // Там же. -2002. -**6**, вип. 7. -С. 30—36.
9. Неймарк И.Е., Слиякова Б.И. // Укр. хим. журн. -1961. -**27**, № 2. -С. 196—205.
10. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
11. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Данг Дык // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 10. -С. 1073—1077.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Химия, 1979.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
15. Zhtud V.V., Pecheny A.V., Golub A.A. // Functional Materials. -1995. -**57**, № 1. -P. 44—49.
16. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. -Київ: Либідь, 1997.
17. Джэйлс Ч., Инграм Б., Клюни Дж., Ликлена Я. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.