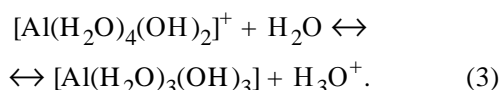
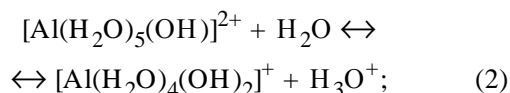
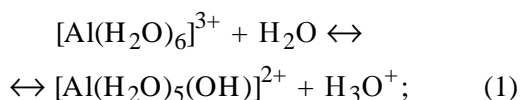


А.К.Запольський

ГІДРОЛІТИЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ  
В РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано новий механізм гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію в процесі коагуляційного очищення води (концентрація сульфату алюмінію 10—100 мг/дм<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Гідратований йон молекули сульфату алюмінію знаходиться у вигляді димера із зарядом 6+. Дисоціація молекули на йони відбувається в процесі хімічної реакції гідролітичної полімеризації. Представлена схема гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію за достатнього лужного резерву \* очищуємої води.

*ВСТУП.* У процесі коагуляційного очищення природних і промислових стічних вод в якості коагулянту застосовують сульфат алюмінію концентрацією 20—100 мг/дм<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1–3]. Сульфат алюмінію вживають для пришвидшення процесів відокремлення колоїдно-дисперсних забрудників шляхом осадження, фільтрування чи флоатації. Майже усі дослідники відмічають, що сульфат алюмінію, утворений багатоядерним катионом слабкої основи і аніоном сильної кислоти, ступінчато гідролізується за наступною схемою:



У представленій схемі йон алюмінію за відсутності комплексоутворювачів і рН < 3 подається у вигляді трьохзарядного комплексу [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> октаедричної структури [4, 5]. В останній кожна із шести молекул води першої координаційної сфери з'єднана водневими зв'язками з двома молекулами води другої сфери [6]. Повна енергія гідратації йона алюмінію 18 молекулами води становить біля 4870 кДж/моль. Обмін молекул води, координуваних йонами алюмінію, відбувається за дисоціативним механізмом. Тривалість життя молекул води в гідратній сфері йо-

на алюмінію за 25 °С становить 4.5 с.

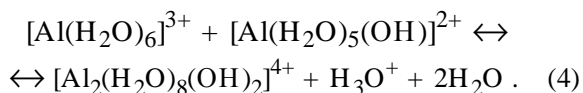
Ентальпія і ентропія активації процесу обміну води в гідратній сфері дорівнюють 127.8 і 167.8 кДж/(моль·К) відповідно [7]. У роботах [8, 9] наведено огляд з гідролізу йонів алюмінію і заліза. Методом ЯМР на протонах <sup>17</sup>O і <sup>27</sup>Al визначені числа гідратації йона Al<sup>3+</sup> у водних розчинах і встановлено механізм гідролізу з утворенням мономерів і димерів. У розбавлених розчинах з концентрацією йонів алюмінію не більше 10<sup>-3</sup> г-йон/дм<sup>3</sup> за рН > 3 утворюються мономерні гідроксокомплекси [10] за схемою (1). Для першого ступеня гідролізу знайдено значення константи гідролізу рK<sub>1.1</sub> 5.0. Для реакцій (2) і (3) спектрометричним методом з використанням конкуруючого ліганду визначені відповідно рK<sub>1.2</sub> = 5.5 і рK<sub>1.3</sub> = 6.0 [8].

На основі констант гідролізу побудована діаграма розподілу мономерних гідроксокомплексів алюмінію залежно від рН розчину [8]. В інтервалі значень рН 3.8—4.9 гідроліз йонів алюмінію Al<sup>3+</sup> відбувається за першим ступенем згідно із схемою (1) і утворенням гідроксокомплексних йонів [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup>. За рН 5.0—5.6 утворюються переважно йони [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> згідно із другим ступенем гідролізу за схемою (2). Осадження гідроксиду алюмінію здійснюється в інтервалі значень рН 5—11.

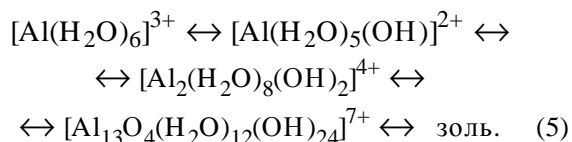
У більш концентрованих розчинах за C<sub>Al</sub><sup>3+</sup> > 10<sup>-3</sup> г-йон/дм<sup>3</sup> залежно від співвідношення концентрацій OH<sup>-</sup> і Al<sup>3+</sup> (α<sub>0</sub>) існують мономерні і полімерні йони. Швидкість перетворення гідроксодосполук, утворених за схемами (1) і (2), у рів-

\* Під лужністю води (ммоль-екв/л) розуміють вміст у воді гідроксидних йонів і аніонів слабких кислот — вугільної та органічних.

новажні полійони чи кристалічні осади залежить від низки умов: концентрації реагуючих речовин, температури, аніонного складу і рН середовища [11]. Збільшення концентрації алюмінію відповідно  $\alpha_0$  сприяє перебігу реакції гідролітичної полімеризації. Димеризація в розчинах [12] може бути подана наступною схемою:



Константа димеризації  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  в 0.0007—0.059 М розчинах алюмінію, яка визначена потенціометричним методом, дорівнює 60 [13]. Константа утворення димерів збільшується зі зменшенням йонної сили розчину  $\mu$ , і за  $\mu=0$   $pK_{2,2}=6.95$  [14]. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  складається із двох октаєдрів, що з'єднані ребром [15]. У центрі кожного октаєдра знаходиться атом алюмінію в оточенні шести атомів кисню. Як показано в роботі [16], у результаті гідролітичної поліконденсації утворюються поліядерні гідроксикомплекси, які визначають основні властивості кінцевих продуктів гідролізу. На перебіг гідролізу значний вплив має концентрація солей алюмінію. В розбавлених розчинах за  $C_{\text{Al}^{3+}} \leq 0.2$  г-йон/дм<sup>3</sup> зі збільшенням  $\alpha_0$  утворюється золь за наступною схемою:



Частинки золю утворюються в розчинах за  $\alpha_0 \geq 2.3$ . У концентрованих розчинах за  $\alpha_0 > 1.6$  г-йон/дм<sup>3</sup> золь утворюється з більш низькомолекулярних гідроксикомплексів, які вміщують 3—13 йонів алюмінію. З поліядерного гідроксикомплексу  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{24}]^{7+}$  у процесі поліконденсації утворюється байерит —  $\text{AlOOH}$  [16].

**ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.** Представлена вище схема постадійного гідролізу (1)—(3) викликає великі сумніви, оскільки в ній не відображені процеси гідролітичної полімеризації з утворенням багатоядерних аквагідроксикомплексів алюмінію. В усіх розглянутих роботах автори виходять з існування у водних розчинах гідратованого мономерного йона  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Першою стадією (сту-

пенем) вважають утворення мономерних аквагідроксикомплексів  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  за схемою (1), які в подальшому трансформуються в чотирьохзарядні димери  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  за схемою (4). Останні в подальшому перетворюються в гідраргіліт  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  або байерит  $\text{AlOOH}$ . Правда, в роботі [16] уточнюється, що мономерні перетворюються в димери та 13-ядерні аквагідроксикомплекси з зарядом 7+, які в подальшому трансформуються в золь гідроксиду алюмінію.

При цьому слід зауважити, що в роботах [17—21] відмічається утворення кристалогідратів  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де незмінно на два атоми алюмінію в молекулі припадає три сульфатні групи  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . Це свідчить про димерну структуру молекули сульфату алюмінію, де  $[\text{Al}_2(n\text{H}_2\text{O})]^{6+}$ . Варто також зауважити, що це є характерним не тільки для сульфатних солей алюмінію, але і його галогенідів  $\text{Al}_2\Gamma_6$  ( $\Gamma$  — Cl, Br та I), просторова структура молекул яких відповідає двом октаєдрам зі спільним ребром [17—19]. У цьому димері на кожний атом алюмінію припадає одна сульфатна група  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , а третя є спільною для двох атомів алюмінію.

Отже, просторовою структурою молекул кристалогідрату сульфату алюмінію є здвоєний октаєдр зі спільним ребром (рис. 1), тобто димер із зарядом 6+, який координується з трьома групами  $[\text{SO}_4]^{2-}$  або шістьма галогенід-йонами  $\Gamma^-$  у випадку галогенідів алюмінію. Тому сульфат алюмінію слід розглядати як комплексну димерну структуру складу  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{SO}_4)_3]$ .

У науковій хімічній літературі дискутується

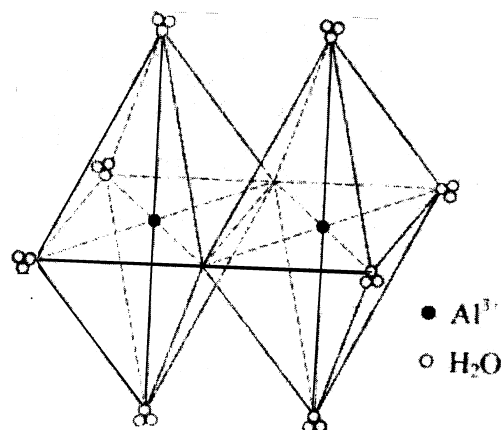
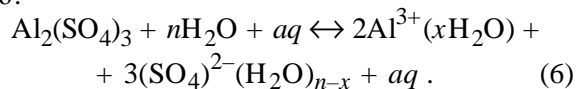


Рис. 1. Модель структури димерних аквайонів  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$ .

питання: скільки молекул гідратної води ( $n$ ) входить до складу молекули аквакомплексу сульфату алюмінію. Відповідь на це питання можна отримати, якщо розглянути структурну будову рідкої води та її розчинів, з яких кристалізується кристалогідрат сульфату алюмінію. В ґрунтовному літературному огляді стосовно дослідження природи води [22] відмічається, що вода складається із трьох видів молекул: моно-, ді- і тригідратів, тобто існують окремі молекули та асоціати із двох і трьох молекул води\*.

Співвідношення цих асоціатів залежить від температури та хімічного складу водного розчину. З підвищенням температури (ближче до температури кипіння 100 °С) суттєво зростає доля окремих молекул води та її двійників. За низьких температур (менше 40 °С) збільшується доля трійників. Отже, кожна вершина здвоєних октаєдрів йона алюмінію (рис. 1) може зазвичай координуватися трьома, двома і однією молекулами води. Тому в кристалогідраті сульфату алюмінію, викристалізованому за понижених температур із водних розчинів, може бути  $n=8 \cdot 3=24$  або  $n=8 \cdot 2=16$  молекул води, а при високих температурах (більше 90 °С) — переважно  $n=8 \cdot 2=16$  та  $n=8 \cdot 1=8$  молекул води. Проте чіткого розподілу кристалогідратів в інтервалі температур 0—98 °С не існує, оскільки всі названі кристалогідрати існують одночасно (більшою або меншою мірою залежно від температури). Кристалогідрат з  $n=8$  при 0 °С експериментально не установлений. Тому  $n$  може змінюватися в межах 24—8.

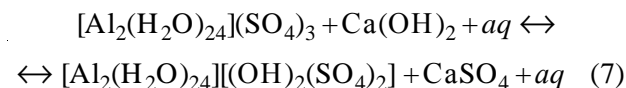
Згідно з теорією електролітичної дисоціації Арреніуса (1883—1887) у розчині електроліти дисоціюють, наприклад, сульфат алюмінію за схемою:



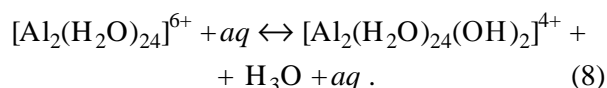
Проте, на наш погляд, такого самочинного розпаду на йони у водному розчині не відбувається. Розчинення речовини сульфату алюмінію здійснюється до молекулярного стану. Дисоціація відбувається під час хімічної взаємодії, наприклад, реакції гідролізу.

Так, у процесі очищення води при приготу-

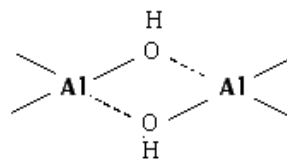
ванні робочих розчинів сульфатів алюмінію (2—2.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) за рН 3.8—4.9 і достатнього лужного резерву здійснюється гідроліз згідно з першим ступенем з утворенням дигідрокосульфату алюмінію за схемою:



або в йонній формі:



Зі схем (7) і (8) видно, що на першому ступені гідролізу утворюється димерна форма основного сульфату алюмінію, як це подається в хімічній літературі [1, 2] за схемою (1). І це є більш логічним: димер сульфату алюмінію трансформується в димер основного сульфату. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів аквагідрокосульфату алюмінію складається із двох октаєдрів, сполучених по ребру [15] завдяки гідроксид-йонам, і подібна до кристалогідрату йона сульфату алюмінію (рис. 1). Зв'язок між двома атомами алюмінію здійснюється діоловою групою (двома ол-групами):



У центрі кожного октаєдру знаходиться атом алюмінію в оточенні шести атомів оксигену. Кожна із восьми молекул води першої координаційної сфери зв'язана з двома молекулами води другої сфери [4, 5]. Обмін молекул води, координованих йонами алюмінію, відбувається за дисоціативним механізмом. Як показали розрахунки, величина димерів становить ~7.1 нм.

На перебіг гідролізу суттєво впливає концентрація сульфату алюмінію, співвідношення  $\alpha_0$ , яке визначається величиною рН розчину, а також наявністю сторонніх йонів у розчині, що спричиняють зміну йонної сили та активність катіону. На утворення поліядерних аквагідрокосуперкомплексів значно впливає наявність сторон-

\* Нині асоціати молекул води називають кластерами (Гончарук В.В. Наука о воде. -Київ: Наук. думка, 2010), до складу яких може входити 5—12 і навіть значно більше молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ; у даній роботі це питання не розглядається.

ніх аніонів. Величина впливу аніонів визначається міцністю їх зв'язків з алюмінієм [23].

За збільшення в розчині співвідношення  $\alpha_0$ , тобто за підвищення значень рН, подальша полімеризація димерів  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$  приводить до утворення тетрамерів  $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$  ще на стадії приготування робочих розчинів коагуляційного очищення води [24]. Розрахункова величина тетрамерів становить  $\sim 11.1$  нм.

У результаті гідролітичної поліконденсації димерів і тетрамерів утворюються структури ближнього порядку гексагональних шестиядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів  $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ , структура яких подібна мінералу гідраргіліту (рис. 2). До складу цього комплексу входять три димерних комплекси, які поєднуються в гексагональне кільце і координуються трьома сульфатними групами  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . Величина цих 6-ядерних комплексів становить  $\sim 13.7$  нм.

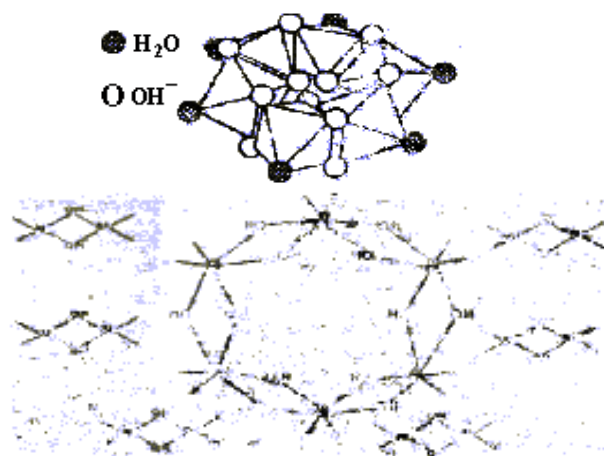


Рис. 2. Фрагмент структури гідраргілітового шестиядерного алюмінієвого аквагідроксокомплексу  $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ .

У гідраргіліті кожний атом алюмінію оточений шістьма групами  $\text{OH}^-$ , які внаслідок  $d^2sp^3$ -гібридизації орбіталей алюмінію утворюють його внутрішню сферу і розташовуються на вершинах октаедра. Таким чином, кожна молекула води, що знаходиться на вершині октаедра і входить до складу внутрішньої гідратаційної сфери молекули сульфату алюмінію, вступила в гідролітичну взаємодію, результатом якої є утворення 6-ядерних гексагональних алюмінієвих аквагідроксокомплексів

— проміжних елементів структури ближнього порядку гідраргіліту.

Гідраргіліт має шарувату структуру. Кожний шар побудований із алюмінієвих димерів — здвоєних октаедрів, сполучених між собою ребрами таким чином, що утворюються шестичленні гексагональні кільця (шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси алюмінію (рис. 2)). Згідно з Берналом і Мего, в гідраргіліті групи  $\text{OH}^-$  нижньої частини одного шару накладаються на такі ж групи верхньої частини нижче розташованого шару, з'єднуючись водневим зв'язком [27].

За певних значень концентрації сульфату алюмінію і  $\alpha_0$  при  $\text{pH} > 5$  відбувається гідролітична полімеризація шестиядерних гексагональних аквагідроксокомплексів алюмінію по ребрах октаедрів. При цьому спочатку утворюється здвоєний шар  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{30}]^{6+}$ , а потім — трьохшаровий аквагідроксокомплекс  $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{42}]^{6+}$ . Останній поєднує в своїй структурі три шестиядерні гексагональні шари, до складу яких входять дев'ять димерів аквагідроксосульфату алюмінію. В цьому 18-ядерному агрегаті середній гексагональний шар (гідраргілітовий шар) пов'язаний з верхнім і нижнім шаром по ребрах октаедрів водневими зв'язками (рис. 2). Розрахунки показали, що цей поліядерний комплекс разом з гідратною сферою та трьома групами  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , які компенсують позитивний заряд  $6+$ , має розмір  $\sim 56$  нм і являє собою міцелу. В реальності така послідовність взаємодій як димер–тетрамер–шестиядерний комплекс–міцела не є обов'язковою. Утворення названих структур може відбуватися миттєво й одночасно. Але продуктом гідролітичної полімеризації будуть обов'язково фрагменти гідраргілітової структури — міцелярні 18-ядерні агрегати. Отже, безпосередньою “будівельною цеглиною” в побудові міцел є димери, тетрамери та шестиядерні аквагідроксокомплекси.

Подальша гідролітична полімеризація міцел відбувається шляхом гідролізу верхнього і нижнього гексагональних шестиядерних шарів з себе подібними комплексами або добудови до них димерів і тетрамерів. У результаті такої взаємодії міцелярні агрегати можуть набувати різного заряду ( $6 - 24+$ , але обов'язково парне число), про що відмічалось в роботі [25].

Міцели мають форму нерівномірного циліндра (відношення  $d/h \sim 2$ ) і тому вони коагу-



Із даних таблиці випливає, що для сульфату алюмінію, який не гідролізувався,  $\mu_0 = 3$ . У випадку, коли перебіг гідролізу пройшов до кінця і сульфат алюмінію трансформувався в гідраргіліт,  $\mu_0 = 0$ . Якщо гідроліз розглянути за схемою (1)–(3), то  $\mu_0$  змінюється стрибкоподібно:  $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$ ; для гідролізу за схемою (5) —  $3 \rightarrow 2 \rightarrow 30 \rightarrow 0.53 \rightarrow 0$ ; за схемою (9), запропонованою автором, —  $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1.5 \rightarrow 1 \rightarrow 0.5 \rightarrow 0.3(3) \rightarrow 0$ .

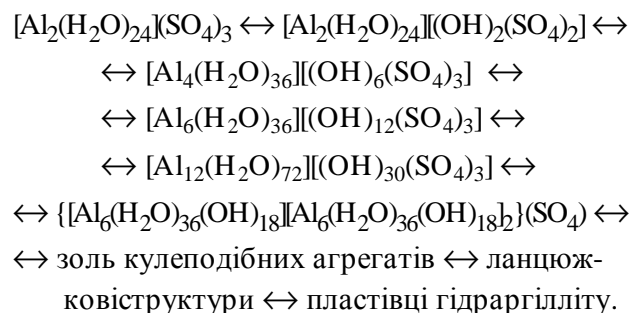
Отже, ми вважаємо, що димерна молекула гідроксокомплексу сульфату алюмінію гідролізується безперервно і основним “будівельним матеріалом” є димери дигідроксосульфату алюмінію та проміжні більш складні багатоядерні (4-, 6-, 12 і 18-ядерні) аквагідроксокомплекси. Автори [16] схеми (5) вважають, що “будівельним матеріалом” гідролітичної полімеризації є мономери, димери та 13-ядерні аквагідроксокомплекси. Участь мономерів у процесі гідролізу викликає великі сумніви, оскільки тоді спочатку димерна сполука сульфату алюмінію повинна розкладатися на мономери, що потребує витрати енергії. Одночасно постає питання: для чого їй потрібно дисоціювати, щоб потім знову з’єднатися в димер? Не зрозуміло також, як утворюються в процесі гідролізу 13-ядерні комплекси із димерів. Адже для цього потрібно, щоб одночасно зіткнулися всі шість димерів і один мономер. Вірогідність такого зіткнення вкрай мізерна, це по-перше. А, по-друге, коли гідроліз пройшов до димерів, то мономери в розчині за таких умов існувати не можуть. Таким чином, гідроліз за схемою (5) є сумнівним.

Слід при цьому звернути увагу на те, як змінюється заряд аквагідроксокомплексів алюмінію (табл. 1). Для схеми (5) він змінюється в наступній послідовності:  $3+ \rightarrow 2+ \rightarrow 4+ \rightarrow 7+ \rightarrow 0$ , тоді як для схеми (9), запропонованої автором:  $6+ \rightarrow 4+ \rightarrow 6+ \rightarrow 6+ \rightarrow 6+ \rightarrow 6+ \rightarrow 0$ . Якщо в схемі (5) немає чіткої послідовності в зміні величини заряду, то в схемі (9) заряд практично є незмінним і дорівнює  $6+$ , окрім заряду димеру, що дорівнює  $4+$  і випадає з цього ряду. Але, якщо змінити написання хімічної формули димеру  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$  на  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}] [(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$ , то тоді заряд катіону  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$  теж буде  $6+$ . Отже, таке написання хімічної формули димеру є більш доцільним.

**ВИСНОВКИ.** Молекула сульфату алюмінію знаходиться у водному розчині в недисоційо-

ваному стані у вигляді димерної структури  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{SO}_4)_3$  і заряд йона алюмінію становить  $6+$ . Молекула гідратованого сульфату алюмінію дисоціює за гідролітичної полімеризації. Під час очищення води в процесі гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію утворюються димерні, тетрамерні, 6- і 12-ядерні аквагідроксокомплекси та міцелярні 18-ядерні агрегати алюмінію. Кінцевим продуктом є гідраргіліт. Димери, тетрамери, 6-ядерні аквагідроксокомплекси та міцелярні структури взаємодіють спонтанно в усьому об’ємі очищуваної води за механізмом розгалуженого ланцюга з утворенням кулеподібних і ланцюжкових агрегатів.

Всю послідовність гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію в розбавленому водному розчині (очищуємій воді) можна представити наступною схемою:



Заряд аквагідроксокомплексів (димерів, тетрамерів і міцелярних багатоядерних структур) є  $6+$ .

**РЕЗЮМЕ.** Предложен новый механизм гидролитической полимеризации сульфата алюминия в процессе коагуляционной очистки воды (концентрация сульфата алюминия в водном растворе составляет  $10\text{—}100 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ). Молекула гидратированного иона алюминия в водном растворе находится в виде димера с зарядом  $6+$ . Она диссоциирует в процессе гидролитической полимеризации. Представлена схема гидролитической полимеризации сульфата алюминия при достаточном щелочном резерве очищаемой воды.

**SUMMARY.** A new mechanism of hydrolytic polymerization of aluminum sulfate during coagulation water purification (the concentration of aluminum sulfate in aqueous solution is  $10\text{—}100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) is proposed. Hydrated aluminum ion molecule in aqueous solution is in the form of dimer with a charge of  $6+$ . It dissociates during hydrolytic polymerization. A scheme

of hydrolytic polymerization of aluminum sulfate with sufficient alkaline reserve of water to be purified is presented.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Кульський Л.А., Строкач П.П.* Технология очистки природных вод. -Киев: Вища шк., 1981.
2. *Бабенков В.Д.* Очистка воды коагулянтами. -М.: Наука, 1977.
3. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л.: Химия, 1987.
4. *Frantiello A., Lee R.E., Nishida V.M., Schuster R.E.* // J. Chem. Phys. -1968. -**48**, № 8. -P. 3705.
5. *Silveria A., Marques M.A., Marques N.M.* // C.r. Acad. Sci. -1961. -**252**, № 25. -P. 825.
6. *Veillard H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 2. -P. 7194.
7. *Fiat D., Cornik R.E.* // Ibid. -1968. -**90**, № 3. -P. 608.
8. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
9. *Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П.* // Химия и технол. воды. -1982. -**4**, № 2. -С. 136—150.
10. *Takahashi A.* // J. Phys. Soc. Japan. -1968. -**24**. -P. 657.
11. *Dezerlic N., Bilinski H., Wolf R.H.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1971. -**33**. -P. 791—798.
12. *Akkitt J.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L., Lester G.D.* // J. Chem. Dalton Trans. -1972. -№ 5. -P. 604—610.
13. *Grunwald E., Fong D.W.* // J. Phys. Chem. -1969. -**73**, № 3. -P. 650—653.
14. *Turner R.C.* // Can. J. Chem. -1975. -**53**, № 19. -P. 2811—2817.
15. *Johansson G.* // Acta chem. scand. -1962. -**16**, № 2. -P. 403—420.
16. *Криворучко О.П., Бурянов Р.А., Федотов М.А.* // Кинетика и катализ, 1978. -**19**, № 4. -С. 1070—1072.
17. *Реми Г.* Курс неорганической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -Т. 1.
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1969. -Т. 2.
19. *Полинг Л.* Общая химия. -М.: Химия, 1974.
20. *Запольский А.К.* Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. -Киев: Наук. думка, 1981.
21. *Запольский А.К.* Очистка воды коагулированием. -Каменец-Подольский: ЧП "Медоборы-2006", 2011.
22. *Фрицман Э.Х.* Природа воды. Тяжелая вода. -Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1935.
23. *Marion S.P., Thomas A.W.* // J. Col. Sci. -1946. -**1**, № 13. -P. 221—226.
24. *Запольский А.К., Панченко Л.И., Фалендыш Н.Ф., Бондарь Л.А.* // Химия и технол. воды. -1985. -**5**, № 2. -С. 21—23.
25. *Ross S.W.* // Water Chem.-Symp. Amer. Chem. Soc. -Houston, 1970; Washington, 1971. -P. 250—279.
26. *Duan J., Gregory J.* // Advance in Colloid and Interface Science. -2003. -**101—102**. -P. 475—502.
27. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. -Будапешт: Изд-во Академии наук Венгрии, 1969.

Житомирський національний агроекологічний  
університет

Надійшла 26.09.2012