



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»  
Научно-популярная статья призера III степени Иканиной Елены  
Васильевны (к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет,  
г. Екатеринбург)**

**Периодичность сорбционного поведения<sup>1</sup>**

*В тумане невидимых атомов ты ярко осветил  
стройную систему элементов. И сколько  
поколений черпало и будет черпать научное  
вдохновение в твоих творениях.*

Д.П. Коновалов

**Введение**

Какое сходство между намоканием поролоновой губки и получением золота из рудного сырья? Автору такого вопроса возмущенные слушатели вполне могут порекомендовать обратиться в «Палату № 6». Название повести А.П. Чехова о вечных философских проблемах в современном языке давно стало нарицательным и ассоциируется с сумасшествием. Но все же, если рискнуть, и отойти от научных тонкостей, то можно провести параллель и заметить, что в обоих случаях имеет место сорбционный процесс. Конечно, вариант с губкой – это не совсем сорбция, зато очень удачный пример, который для наглядности данного явления был предложен известным ученым-химиком Ф. Гельферихом в книге «Иониты» (1962). Что касается золота, то в гидрометаллургии сорбция – это одна из стадий его получения, которая следует за выщелачиванием, то есть растворением золотоносных руд.

**Термины и примеры**

Термин «сорбция» произошел от латинского слова *sorbeo* – поглощаю. Хотя это сложный физико-химический процесс, для простоты понимания его можно отождествить с самопроизвольным поглощением компонента жидкой или газовой среды твердым телом. Поглощаемое вещество называют сорбатом, а твердое тело – сорбентом.

Иногда в литературе в качестве синонимов сорбции используют такие понятия, как ионный обмен и адсорбция. Дело в том, что сорбция сопровождается одновременно ионным обменом и адсорбцией – процессами, разными по природе, но трудно разграничиваемыми на практике. В зависимости от рассматриваемой системы «твердое тело – раствор», один

<sup>1</sup> Научно-популярная статья основана на материалах публикаций:

1. Ikanina E.V., Markov V.F. Mathematical Modeling of Iron(III) Ion Equilibrium for Re-moving Heavy Nonferrous Metals from Sulfate Solutions. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. Vol. 51, No. 1, pp. 45-51. ISSN: 0040-5795 (Print) 1608-3431 (Online), doi: 10.1134/S0040579517010080
2. Ikanina E.V., Kalyaeva M.I., Markov V.F. Modeling Data of Copper(II) Sorption onto the Composite Sorbent Based on Cation Exchanger and Tin(IV) Hydroxide. // AIP Conference Pro-ceedings. 2017. Vol. 1886, Is. 1, pp. 020066-1–020066-5. ISBN: 978-0-7354-1569-0, doi: 10.1063/1.5002963
3. Ikanina E.V. Industrial Pollution of the Hydrosphere and Problems of Water Treatment in Russia. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 177, pp. 012011. doi: 10.1088/1755-1315/177/1/012011
4. Иканина Е.В. Физико-химические закономерности синтеза, микроструктура и функциональные свойства композиционного сорбента катионит КУ-2×8 – гидроксид железа. // диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург, 2013. 176 с.

процесс может существенно доминировать над другим, поэтому им и пренебрегают, заменяя собирательное понятие «сорбция» на один из терминов, обозначающих ее частный случай, – адсорбцию или ионный обмен.

Под ионным обменом понимают химическую реакцию взаимного обмена ионов между твердым телом и раствором, идущую до установления равновесия. Для облегчения понимания сути процесса можно привести образное сравнение с засолкой продуктов. Ионы натрия и хлора из рассола проникают в огурцы или капусту, благодаря чему они приобретают соленый вкус, а сам рассол обогащается микроэлементами: калием и магнием, – содержащимися в овощах.

Адсорбция – это физический процесс поглощения вещества телом, которое в ответ не отдает никаких ионов. Примером могут служить поглощающие влагу из воздуха гранулы силикагеля, которые кладут в коробки с обувью для ее быстрого высушивания.

### **Из истории**

Если коснуться истории развития науки и техники, то легко увидеть, что сорбционные процессы известны людям давно. Первые упоминания о сорбции как методе получения пресной воды из морской путем фильтрации через слои почвы или песка встречаются еще в трудах Аристотеля (IV век до н.э.).

В 1850-1852 г.г. ученый Уэй открыл реакцию катионного обмена, заметив, что количество положительно заряженных частиц, катионов, поглощенное почвой и выделившееся из нее, эквивалентно. Позднее, в 30-х годах 20 века, путем сульфирования бурых углей были получены сульфоугли, превосходящие по поглощательным свойствам все известные ранее сорбционные материалы и сразу же нашедшие широкое применение для водоумягчения. В 1935 г. из фенолов и формальдегида Адамс и Холмс синтезировали ионообменные смолы.

Так сорбционные процессы начали свое победоносное внедрение в различные сферы человеческой деятельности. Подстегнула их развитие зародившаяся атомная отрасль, для которой требовалась разработка экономичных способов получения высокочистого урана, плутония и других радиоактивных веществ.

### **Применение сорбентов**

Сегодня сорбция незаменима в пищевой и нефтяной промышленности, медицине, при ликвидации чрезвычайных ситуаций, подготовке питьевой воды, очистке газов и стоков, производстве благородных, редких и рассеянных металлов. В быту мы тоже часто имеем дело с сорбционными процессами, иногда даже не задумываясь об этом.

Например, важнейшим этапом производства сахара является сорбционная очистка диффузионного сока, получаемого из свеклы. Благодаря сорбентам сахар имеет привычный для нас белый цвет, без очистки он был бы темный и не такой сладкий на вкус, поэтому цветность сахара считается одним из основных показателей его качества.

Другим примером применения сорбентов является противогаз – средство индивидуальной защиты (СИЗ) органов дыхания, а также глаз и кожи лица, прототип которого был создан еще в 1915 г. Н.Д. Зелинским, а современный образец все учатся надевать на уроках безопасности жизнедеятельности. Один из основных элементов противогаза – это

фильтрующая коробка, заполненная активированным углем и другими сорбционными материалами.

С активированным углем также многие знакомы, как с медицинским средством. Эти черные, пачкающие руки таблетки быстро снимают симптомы отравления, так как в пищеварительном тракте уголь поглощает различные токсины, не давая им всосаться в кровь, а затем выводит из организма.

Подобным образом действуют сорбенты и при очистке сточных вод. В результате очищенные стоки, по сути – уже вода, и ценные, но в то же время вредные для человека и природы вещества, извлеченные сорбентами, возвращаются в производственный процесс. Это позволяет экономить сырьевые ресурсы и предотвращать загрязнение окружающей среды.

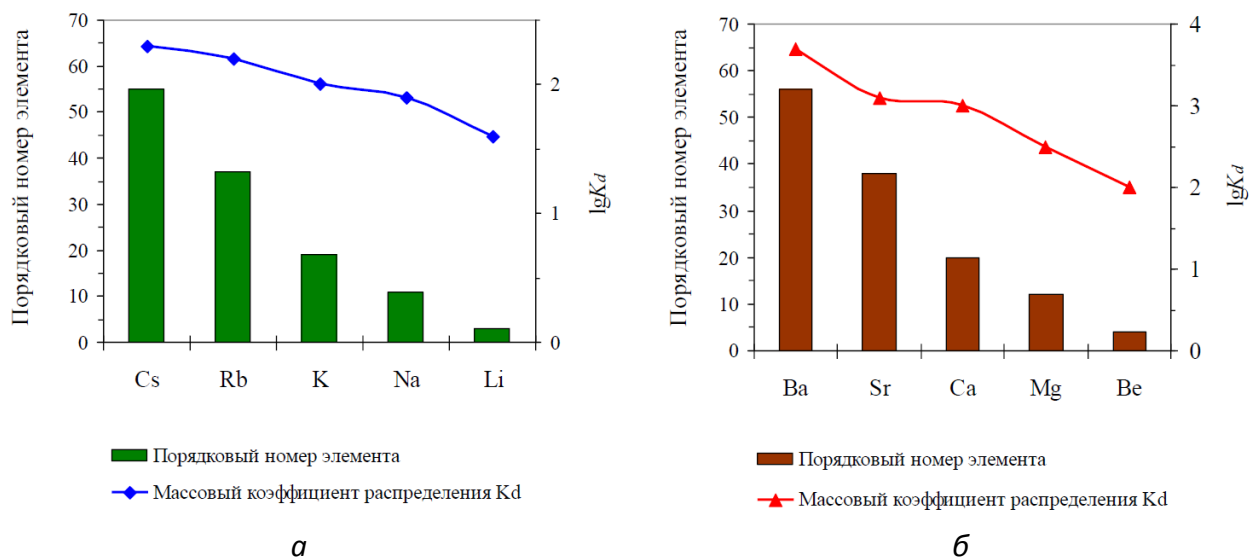
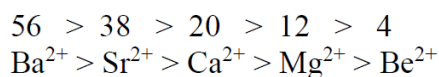
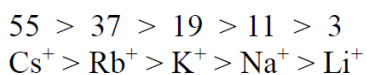
### **Сорбционное поведение веществ**

Получение высоких результатов возможно только при оптимальных условиях проведения сорбции. Одним из общепринятых в производственной сфере показателей результативности сорбционных процессов является коэффициент распределения, равный отношению концентраций извлекаемого вещества в сорбенте и растворе после наступления равновесия. Значение коэффициента распределения зависит от способа выражения концентрации, поэтому ее размерность обязательно указывают и различают, соответственно, объемный, массовый, молярный и другие коэффициенты распределения. Поиск условий проведения сорбции, при которых коэффициент распределения достигает максимума, имеет важное практическое значение и иногда требует объемных и трудоемких исследований.

Сократить число поисковых экспериментов и существенно сэкономить время можно, оперируя данными о сорбционном поведении ионов в зависимости от их положения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Великое фундаментальное открытие 19 века – Периодический закон – позволяет прогнозировать результаты сорбции с точностью, завидной многим современным методам исследований.

В одинаковых условиях сорбционное поведение веществ меняется аналогично другим их свойствам в пределах группы Периодической системы. Эксперименты, выполненные автором, показали, что при сорбции щелочных (а) и щелочноземельных (б) металлов отечественным катионитом КУ-2-8 массовые коэффициенты распределения образуют ряды, полностью соответствующие уменьшению порядковых номеров элементов (рис. 1).

В такой же последовательности у ионов уменьшается кристаллографический и увеличивается гидратированный радиус. Последний как раз указывает на число присоединенных к иону молекул воды, определяющих его реакционную способность в растворе, что и объясняет полученные результаты.



*Рис. 1. Зависимость массового коэффициента распределения Kd от порядкового номера элемента в Периодической системе. Температура опытов 295 К, сорбция проводилась универсальным катионитом КУ-2-8*

Проведенный анализ литературных источников свидетельствует о согласовании опытных результатов автора с данными известных в этой области исследователей: Б.П. Никольского, Ф.М. Шемякина, Е.И. Казанцева и других.

Вместе с тем, для достижения высокой прогностической точности, наряду с Периодическим законом, также очень важно учитывать влияние комплекса таких факторов, как состав и концентрация подающегося на сорбцию раствора, природа и структура сорбента, температура опыта и другие. Эти обстоятельства часто создают значительные трудности при сопоставлении и являются причиной расхождения экспериментальных данных по сорбции, даже могут привести к неправильным выводам, поэтому сорбционные процессы, ввиду их большой чувствительности к условиям проведения, надо тщательно планировать. При правильной постановке опытов Периодический закон позволяет объяснить особенности и механизм многих сорбционных взаимодействий, что, конечно же, играет неопределимую роль в развитии теории и расширении сферы применения сорбционных процессов.

### **Железные решения для сорбции: от поливалентности к многоплановости**

Казалось бы, за два с лишним тысячелетия применения мы уже знаем про сорбцию все, тем не менее научные труды по этому вопросу регулярно выходят в печать. Невольно напрашивается вопрос: что же еще изучать? Оказывается, нерешенных проблем достаточно. В частности, современная промышленность нуждается в новых сорбционных материалах: доступных, простых в получении, отвечающих жестким эксплуатационным требованиям, экологически безопасных и селективных, то есть избирательно извлекающих определенные вещества из жидких сред. Из каких реагентов синтезировать такие материалы? Здесь снова на помощь исследователям приходит Периодический закон, показывающий, что сорбционные свойства, благодаря своей электронной конфигурации, проявляют поливалентные металлы. Самым доступным и экологически безопасным из них является железо.

Железо – распространенный в природе и известных человеку с древнейших времен металл. Что только из него не делают! От украшений и оружия до лекарственных препаратов. Несмотря на такую широту применения многие свойства железа до сих пор недостаточно изучены. Это, в первую очередь, образование комплексов, особенно многоядерных.

Под комплексными понимают соединения, которые образуются в результате присоединения к иону-комплексообразователю, в данном случае – железу, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами, создающих вокруг железа, в зависимости от типа связи, внутреннюю или внешнюю сферу. Комплексное соединение можно сравнить с научной группой, где есть руководитель, так называемый центр притяжения, благодаря своему уму, знаниям и опыту, и его ученики – сфера общения, внутри которой находится этот центр. Естественно, как и люди, работающие в определенном коллективе, постепенно меняются, впитывая в себя его уклад, так и комплексные соединения проявляют отличные от образующих их частиц свойства.

Комплексообразование железа настолько удивительно, что из его растворов без труда можно составить «радугу», цвета которой все помнят по первым буквам известной с детства фразы: «**К**аждый **о**хотник **ж**елает **з**нать, **г**де **с**идит **ф**азан». Представленная на фото 1а «радуга» была получена следующим образом:

- 1) Красный цвет: 0.1 М раствор  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Раствор роданида железа (III) иногда называют «искусственной кровью».
- 2) Оранжевый цвет: 0.1 М раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}$  (рН = 3.7). Величина рН раствора сульфата железа (III) близка к значению, при котором выпадает осадок гидроксида железа (III). В растворе доминируют гидроксокомплексы.
- 3) Желтый цвет: 0.1 М раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (рН = 1.5). В растворе сульфата железа (III) доминируют сульфатные комплексы.
- 4) Зеленый цвет: 0.1 М раствор  $\text{FeSO}_4$ . Раствор железного купороса применяется в сельском хозяйстве как фунгицид.
- 5) Голубой цвет: разбавленный коллоидный раствор  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 +$  крахмал.
- 6) Синий цвет: коллоидный раствор  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Берлинская лазурь широко применяется для приготовления красок.
- 7) Фиолетовый цвет: раствор 0.1 М  $\text{FeCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  (рН = 1.8). Данная реакция используется как качественная, для обнаружения салицилатов.

Следует обратить особое внимание, что даже в одном и том же растворе при различных значениях рН образуются комплексы различной природы, имеющие, соответственно, разную окраску. Ярким примером является раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , который для наглядности был сфотографирован не только в бюксах, но и в колбах, крупным планом (фото 1б, 1в). При уменьшении концентрации в 10 раз цвет раствора становится менее насыщенным, но не меняется.

Как было сказано выше, положение в Периодической системе указывает на возможность проявления сорбционных свойств железа, и они активно изучались в середине 20 века, а потом оказались незаслуженно забыты. Причина забвения – неудовлетворительными механическими и кинетическими свойствами осадков. Сейчас, благодаря современным методам синтеза, этот недостаток легко устранить, используя органические носители. Так автором были получены композиционные сорбенты на основе гидроксида железа (III), гранулы которого представлены на фото 1г.

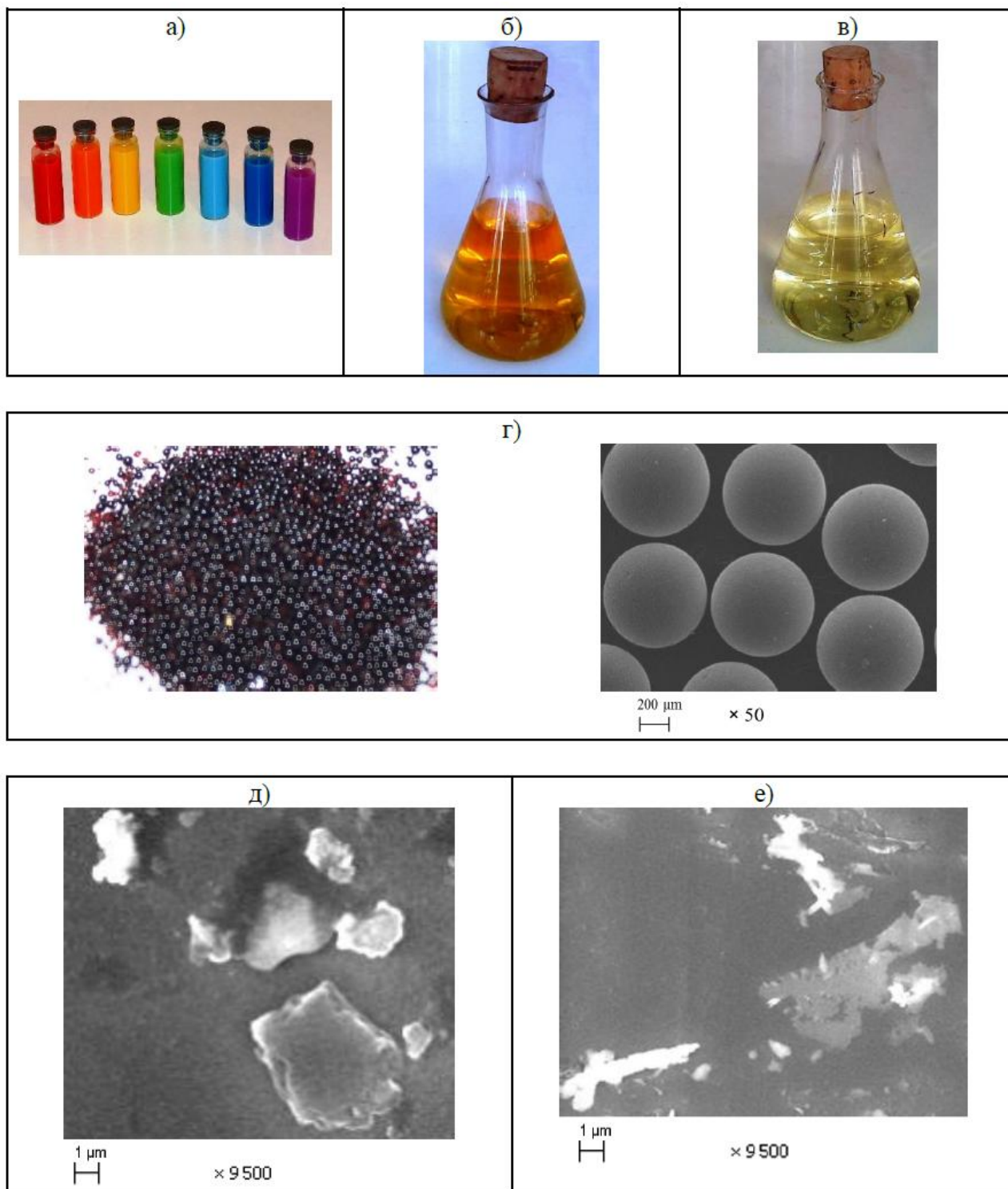


Фото 1. а) «Радуга» из растворов железа, б) 0.01 М раствор  $Fe_2(SO_4)_3 + NaOH$  ( $pH = 3.7$ ), в) 0.01 М раствор  $Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$  ( $pH = 1.5$ ), г) фотография и электронно-микроскопическое изображение гранул композиционного сорбента, д) и е) электронно-микроскопические изображения поверхности гранул композиционного сорбента, синтезированного из растворов  $Fe(NO_3)_3$  и  $FeCl_3$ , соответственно.

При синтезе композиционных сорбентов комплексообразование железа тоже играет большую роль. На микроизображениях видно, что структура поверхности гранул, синтезированных из нитратных и хлоридных растворов, различная (фото 1д, 1е). Свойства сорбентов тоже отличаются. Массовые коэффициенты распределения извлекаемых веществ принимают более высокие значения при использовании образцов, полученные из хлоридных растворов, так как площадь их поверхности больше.

Полученные композиционные сорбенты прошли успешную апробацию в системах очистки стоков уральских предприятий. Сейчас исследуются возможности их применения в гидрометаллургической отрасли, для получения драгоценных металлов. Эксперименты проводятся на упорных, то есть тяжело перерабатываемых, рудах месторождений Урала. Это уже не только работа в лаборатории, но и в полевых условиях.

В случае успешных экспериментов соединения железа в виде композиционных сорбентов будут пополнять золотовалютный резерв нашей страны, во что вся наша исследовательская группа искренне верит!