

## ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННЫХ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТАРЕНИЕ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ (III), ХРОМА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV)

**В.В. Семушин**

Изучено старение свежееосажденных оксигидроксидов (ОГ) Al (III), Cr (III) и Zr (IV) с сорбированными катионами цветных металлов (ЦМ) ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) при длительной (2-3 года) выдержке в 0,25 М растворе NaCl при комнатной температуре. Установлено, что из трех изученных ОГ только алюмогель претерпевает в результате старения значительные изменения электроповерхностных свойств и состава. Результатом этих превращений является значительная (до 70 %) десорбция сорбированных катионов ЦМ. Хромо- и цирконогели испытывают за указанный срок старения очень малые изменения. Природа сорбированных катионов незначительно влияет на изменения свойств изученных ОГ.

*Ключевые слова:* оксигидроксиды, сорбированные катионы, точка нулевого заряда, состав, старение.

### Введение

Ранее нами было проведено обзорное исследование [1] старения гидрогелей оксигидроксидов (ОГ) Fe (III), Cr (III), Al (III), Zr (IV) и Ti (IV) под влиянием сорбированных катионов цветных металлов (ЦМ) (Cu (II), Ni (II), Cr (III), Pb (II) и Cd (II)) в суспензии, где дисперсионной средой служил 0,25 М раствор NaCl. Старение проводили при комнатной температуре в течение 2–3 лет. Было установлено, что поведение ОГ в этих условиях сильно различается в зависимости от природы центрального иона ОГ, и наибольшие изменения претерпевают свойства ОГ Al (III) и Fe (III). Эти изменения выражаются в ослаблении основных свойств поверхности ОГ, следствием чего является подкисление суспензии и частичная десорбция катионов ЦМ, а также в частичной кристаллизации ОГ.

Эти превращения были подробно изучены и описаны нами для ОГ Fe (III) [2], и частично для Al (III) [3] и Ti (IV) [4]. Однако поведение ОГ Cr (III) и Zr (IV) при старении не было нами описано, а поведение ОГ Al (III) описано не достаточно подробно. Поскольку вопрос о десорбции сорбированных катионов ЦМ с поверхности ОГ при старении связан с проблемой вторичного загрязнения окружающей среды при хранении отходов химико-металлургических производств, в настоящей работе описано старение ОГ Cr (III) и Zr (IV) с сорбированными ЦМ и приведены соответствующие дополнительные данные о поведении ОГ Al (III).

### Методика исследования

Для получения образцов ОГ использовали методику, описанную в работе [5]. Использовали аликвоты исходных растворов Al (III) и Cr (III), содержащие ~ 0,02 моля ОГ, что соответствует 1,5÷2,3 г ОГ стехиометрического состава  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Гели ОГ циркония в количестве ~0,02 моль, что соответствует 3,2 г ОГ стехиометрического состава  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , получали растворением 5,5 г  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл воды. Аликвоты растворов солей разбавляли до ~ 50 мл, осаждали, доводя pH суспензии до значения 8,5 ( $\text{pH}_1$ ), прибавляя к разбавленной аликвоте раствора соли по каплям раствор NaOH с концентрацией 2 моль/л до тех пор, пока заданное значение  $\text{pH}_1$  не оставалось постоянным в течение ~ 5 мин. После осаждения гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой путем декантации с помощью центрифуги ОПн-8 с  $n=2000$  об/мин, продолжительность отжима каждый раз составляла 5 мин. Промытые осадки суспендировали в воде до объема суспензии 0,25 л.

Системы для изучения влияния катионов ЦМ на старение ОГ готовили следующим образом. В объеме 1,5 л смешивали 1,25 л 0,3 М раствора NaCl (фоновый электролит), содержащего аликвоту раствора сорбата, рассчитанную так, чтобы концентрация катиона сорбата в системе «сор-

бент + сорбат + электролит» составляла  $\sim 9 \pm 4$  мг/г  $M(OH)_{3(4)}$  (табл. 1), и 0,25 л суспензии, содержащей 0,03 моля сорбента. Затем величину pH полученной суспензии снова доводили до 8,5. Исходную концентрацию сорбата контролировали перед смешением раствора сорбата и суспензии сорбента. Полученную систему в закрытом полиэтиленовом сосуде выдерживали при комнатной температуре ( $18 \pm 5$ ) °C и периодическом встряхивании без корректировки pH в течение 2–3 лет. Для сравнения были поставлены аналогичные эксперименты по старению сорбентов, свободных от сорбата. В течение всего времени старения систем через определенные, все возрастающие промежутки времени отбирали пробы суспензии по 30–50 мл, измеряли в них при постоянном перемешивании pH ( $pH_c$ ) (рис. 1, 2), после чего возвращали пробы в систему.

Таблица 1

Исходная концентрация сорбата в ОГ сорбенте

| Оксигидроксид | Концентрация сорбата, мг/г сорбента |           |           |           |           |
|---------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|               | $Cu^{2+}$                           | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Cd^{2+}$ |
| Al (III)      | 12,6                                | 13,8      | 12,5      | 12,7      | 12,6      |
| Cr (III)      | 10,2                                | 9,8       | 7,7       | –         | 9,3       |
| Zr (IV)       | 5,8                                 | 6,3       | 5,0       | 5,4       | 5,9       |

После окончания заданного срока старения суспензию тщательно перемешивали, измеряли  $pH_c$  суспензии и фильтрата  $pH_f$  (табл. 2–4). После этого осадок отделяли от раствора путём декантации с последующей трехкратной отмывкой от раствора фонового электролита. Затем отмытый гель ОГ разбавляли до 250 мл и измеряли pH полученной суспензии (табл. 2–4). Из полученной суспензии отбирали аликвоты, соответствующие  $\sim 0,008$  моля ОГ для экспериментов по определению pH точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) и скорости индикаторной реакции гетерогенного гидролиза (ГГ) комплекса  $[IrCl_6]^{2-}$  (табл. 2–4), константа  $K_n$  которой используется нами как характеристика сорбционной активности ОГ согласно [6, 7]. Часть сорбента использовали для определения брутто-состава гидрогеля. Для этого навески гелей сначала сушили до постоянной массы при 110 °C, затем прокаливали при 950–1050 °C в течение 2 часов. Результаты представлены в табл. 2–4. Высушенные образцы ОГ исследовали методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2с использованием Cu-K $\alpha$ -излучения (монохроматор – графит). На основании полученных дифрактограмм определяли тип кристаллической решетки ОГ.

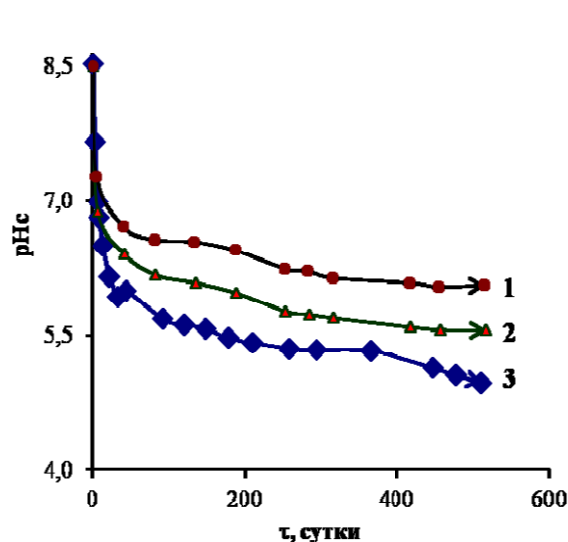


Рис. 1. Влияние сорбированных катионов на изменение pH модельных систем во времени ( $\tau$ ) с ОГ Al (III): 1 –  $Cd^{2+}$ ; 2 –  $Cr^{3+}$ ; 3 – без сорбата

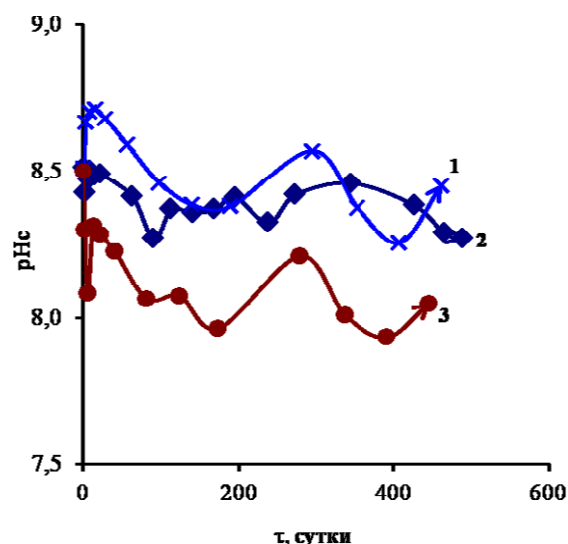


Рис. 2. Влияние сорбированных катионов на изменение pH модельных систем во времени ( $\tau$ ) с ОГ Zr (IV): 1 –  $Pb^{2+}$ ; 2 – без сорбата; 3 –  $Cd^{2+}$

Таблица 2

Влияние катионов ЦМ на поведение систем ОГ Al/M<sup>2+</sup> после старения

| Определяемая характеристика                                                              |                                                | Сорбент ОГ Al (III)              |         |           |          |           |           |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|---------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
|                                                                                          |                                                | Сорбированный катион             |         |           |          |           |           |          |
|                                                                                          |                                                | –                                | –       | Cu        | Ni       | Pb        | Cr        | Cd       |
| pH                                                                                       | суспензии                                      | 8,50                             | 4,64    | 5,83      | 4,97     | 5,24      | 5,12      | 5,7      |
|                                                                                          | фильтрата                                      | 7,76                             | 4,75    | 6,02      | 5,59     | 5,52      | 5,88      | 6,02     |
|                                                                                          | $\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$ | 0,74                             | –0,11   | –0,19     | –0,62    | –0,28     | –0,76     | –0,32    |
| Десорбция, M <sup>2+</sup> %                                                             |                                                | –                                | –       | 3,3       | 47,0     | 61,0      | н/о       | 74,6     |
| pH <sub>тнз</sub> , фон                                                                  | 0,1                                            | 8,16                             | 4,29    | 5,35      | 4,04     | 5,02      | 4,82      | 5,43     |
|                                                                                          | NaCl, моль/л                                   | 1,0                              | 8,62    | 5,25      | 5,65     | 5,32      | 5,28      | 5,95     |
| $K_n \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ , [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2–</sup> , 60 °C, в 1 M NaCl |                                                | 9,8±1,1                          | 1,5±0,2 | 2,5 ± 0,1 | 1,0± 0,1 | 4,2 ± 0,5 | 1,2 ± 0,1 | 2,7± 0,1 |
| Состав                                                                                   |                                                | Продолжительность выдержки, сут. |         |           |          |           |           |          |
| [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·yH <sub>2</sub> O]·xH <sub>2</sub> O                    |                                                | 0                                | 1232    | 1040      | 1053     | 1076      | 1097      | 1122     |
| x                                                                                        |                                                | 262,0                            | 95,7    | 211,9     | 39,9     | 79,1      | 60,4      | 119,1    |
| y                                                                                        |                                                | 2,1                              | 4,1     | 2,7       | 1,7      | 2,5       | 2,9       | 2,8      |
| x+y                                                                                      |                                                | 264,1                            | 99,8    | 214,6     | 41,7     | 81,6      | 63,3      | 122,0    |

Таблица 3

Влияние катионов ЦМ на поведение систем ОГ Cr/M<sup>2+</sup> после старения

| Определяемая характеристика                                                              |                                                | Сорбент ОГ Cr (III)              |            |            |            |            |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
|                                                                                          |                                                | Сорбированный катион             |            |            |            |            |             |
|                                                                                          |                                                | –                                | –          | Cu         | Ni         | Pb         | Cd          |
| pH                                                                                       | суспензии                                      | 8,50                             | 8,30       | 8,31       | 8,39       | 8,33       | 8,33        |
|                                                                                          | фильтрата                                      | 6,15                             | 6,19       | 6,20       | 6,22       | 6,36       | 6,21        |
|                                                                                          | $\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$ | 2,35                             | 2,11       | 2,12       | 2,17       | 1,97       | 2,12        |
| Десорбция, M <sup>2+</sup> %                                                             |                                                | –                                | –          | 0,02       | 0,05       | 0,15       | 0,12        |
| pH <sub>тнз</sub> , фон                                                                  | 0,1                                            | 8,78                             | 8,00       | 8,01       | 8,05       | 8,02       | 8,02        |
|                                                                                          | NaCl, моль/л                                   | 1,0                              | 9,42       | 8,16       | 8,17       | 8,28       | 8,23        |
| $K_n \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , [RhCl <sub>6</sub> ] <sup>3–</sup> , 30 °C, в 1 M NaCl |                                                | 7,01± 0,43                       | 6,96± 0,74 | 7,89± 0,25 | 10,43±0,32 | 7,37± 0,32 | 7,46 + 0,21 |
| Состав                                                                                   |                                                | Продолжительность выдержки, сут. |            |            |            |            |             |
| [Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·yH <sub>2</sub> O]·xH <sub>2</sub> O                    |                                                | 0                                | 1440       | 1253       | 1265       | 1044       | 1043        |
| x                                                                                        |                                                | 287,6                            | 104,7      | 124,7      | 112,3      | 121,5      | 131,1       |
| y                                                                                        |                                                | 4,6                              | 4,0        | 4,7        | 3,9        | 3,6        | 3,2         |
| x+y                                                                                      |                                                | 292,2                            | 108,7      | 129,0      | 116,2      | 125,2      | 134,4       |

Таблица 4

Влияние катионов ЦМ на поведение систем ОГ Zr/M<sup>2+</sup> после старения

| Определяемая характеристика                                                              |                                                | Сорбент ОГ Zr(IV)                |           |           |          |           |           |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
|                                                                                          |                                                | Сорбированный катион             |           |           |          |           |           |           |
|                                                                                          |                                                | –                                | –         | Cu        | Ni       | Pb        | Cr        | Cd        |
| pH                                                                                       | суспензии                                      | 8,50                             | 8,31      | 8,13      | 8,35     | 8,43      | 8,03      | 8,01      |
|                                                                                          | фильтрата                                      | 5,22                             | 6,27      | 5,90      | 6,00     | 6,04      | 5,88      | 5,86      |
|                                                                                          | $\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$ | 3,28                             | 2,04      | 2,23      | 2,35     | 2,4       | 2,17      | 2,16      |
| Десорбция, M <sup>2+</sup> %                                                             |                                                | –                                | –         | 0,01      | 0,45     | 0,02      | 0         | 3,4       |
| pH <sub>тнз</sub> , фон                                                                  | 0,1                                            | 8,32                             | 8,18      | 7,85      | 8,02     | 8,11      | 7,74      | 7,70      |
|                                                                                          | NaCl, моль/л                                   | 1,0                              | 8,92      | 8,02      | 8,26     | 8,35      | 8,10      | 8,04      |
| $K_n \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2–</sup> , 60 °C, в 1 M NaCl |                                                | –                                | 3,44±0,25 | 4,51±0,30 | 3,23±0,9 | 3,24±0,24 | 3,61±0,28 | 4,20±0,54 |
| Содержание воды                                                                          |                                                | Продолжительность выдержки, сут. |           |           |          |           |           |           |
| [ZrO <sub>2</sub> ·yH <sub>2</sub> O]·xH <sub>2</sub> O                                  |                                                | 0                                | 1508      | 1039      | 1055     | 1049      | 1047      | 1046      |
| x                                                                                        |                                                | 259,7                            | 113,2     | 111,6     | 117,3    | 106,9     | 115,3     | 112,7     |
| y                                                                                        |                                                | 11,8                             | 1,4       | 1,6       | 2,0      | 1,4       | 1,8       | 1,4       |
| x+y                                                                                      |                                                | 271,5                            | 114,6     | 113,2     | 119,3    | 108,2     | 117,1     | 114,1     |

### Обсуждение результатов

Как мы уже отмечали в работах [1, 2], по мере старения системы с различными сорбатами – катионами ЦМ – подкисляются в различной степени. На рис. 1, 2 отражены результаты изменения  $pH_c$  в исследуемых системах в течение 1,5 лет<sup>1</sup>.

В системах с ОГ Al (III) наблюдается резкое снижение  $pH$  в течение первых 15–20 суток на 1–2 ед.  $pH$ , после чего наблюдается дальнейшее медленное подкисление и через ~ 1 год значение  $pH$  становится постоянным (см. рис. 1). Интересно отметить, что  $pH_c$  у алюмогеля без сорбата выходит на плато только через ~ 3÷3,5 года. Ряд влияния катионов ЦМ на снижение  $pH$  выглядит следующим образом:  $Cu^{+2} \leq Cd^{+2} < Pb^{+2} < Cr^{+3} < Ni^{+2}$ . Период относительной стабильности систем с хромогелем наступает через ~ 2,5 года. Влияние катионов ЦМ на ход старения хромогелей незначительно.

Для систем с цирконогелями характерно наличие двух периодов изменения  $pH_c$  (см. рис. 2). Первый – в диапазоне 7,9÷8,7 длится ~ 1 год, диапазон  $pH$  второго – 8,1÷8,5. Катионы  $Pb^{+2}$  и  $Ni^{+2}$  вызывают незначительное подщелачивание суспензии по сравнению с системой, не содержащей сорбированных катионов, а катионы  $Cd^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$  и  $Cu^{+2}$  вызывают, напротив, очень слабое подкисление суспензии.

Из табл. 2–4 видно, что в случае алюмогеля изменение величины  $pH$  достигает ~ 4 ед., причем максимальное подкисление достигается для ОГ, свободного от сорбированных катионов, но даже и наименьшая разница между исходным и конечным  $pH_c$  составляет 2,7 ед. (см. табл. 2). В то же время для ОГ Cr (III) эта разница составляет ~ 0,2 ед., а для ОГ Zr (IV) – не более 0,5 ед. (см. табл. 3, 4). Соответственно, и десорбция сорбированных катионов в первом случае составляет 47÷75 %, кроме  $Cr^{+3}$ , а во втором и третьем – не более 1 %, и только десорбция  $Cd^{2+}$  с поверхности цирконогеля достигает 3,5 %.

Очень интересны результаты наблюдения за величиной  $\Delta pH = pH_c - pH_{\phi}$ .  $\Delta pH$  характеризует так называемый суспензионный эффект [8]; знак суспензионного эффекта совпадает со знаком заряда поверхности на границе раздела твердое тело (ОГ) – жидкость (раствор электролита). Из табл. 2 видно, что поверхность алюмогеля после старения во всех случаях заряжена отрицательно, тогда как у свежесосажденного ОГ она заряжена положительно, что согласуется с истинной величиной  $pH_{ТНЗ} = 8,3$  в среде NaCl [6]. В то же время поверхность ОГ Cr (III) и Zr (IV) во всех случаях заряжена положительно, при том, что это согласуется с истинными значениями их  $pH_{ТНЗ}$  [9]. Видно, что заряд поверхности хромогеля при старении изменяется очень мало по сравнению с зарядом свежесосажденного геля (табл. 3) (едва выходя за пределы экспериментальной погрешности), и для цирконогеля это изменение не намного больше (см. табл. 4).

Обращает на себя внимание ослабление зависимости  $pH_{ТНЗ}$  для всех трех ОГ от концентрации электролита, что может быть результатом таких изменений свойств поверхности раздела, которые мы еще не в состоянии зафиксировать. Величины  $K_n$  индикаторной реакции сильно изменяются (уменьшаются) в результате старения только в случае алюмогеля, у ОГ Cr (III) и Zr (IV) они сохраняют почти постоянное значение в пределах доверительного интервала измерений.

Содержание интрамицеллярной воды в образцах в результате старения под фоновым электролитом снизилось по сравнению со свежесосажденными ОГ в 2–6 раз в зависимости от природы центрального иона ОГ: Al (III) > Cr (III) > Zr (IV) (см. табл. 2–4). Алюмогель теряет 150–200 молекул воды, однако в системе Al/Cu содержание связанной воды сравнимо с содержанием в свежесосажденном ОГ Al (III). Наполовину снижается содержание молекул воды в ОГ Cr (III) и Zr (IV). В свою очередь содержание структурной воды практически остаётся на уровне содержания в свежесосажденной форме во всех изученных системах, за исключением цирконогелей, в которых её содержание снижается в 6–8 раз, что очевидно связано с образованием циркониила  $ZrO^{2+}$ .

В результате старения исследуемые ОГ кристаллизуются в различной степени. Al-гели кристаллизуются преимущественно по типу гиббсита, в Zr-гелях наблюдаются начальные стадии кристаллизации, Cr-гели за исследуемый период остаются рентгеноаморфными.

<sup>1</sup> Изменения  $pH_{\text{суп}}$  в системах с ОГ Cr (III) слишком незначительны для графического представления.

### Заключение

В результате изучения долговременного (2–3 года) старения ОГ Al (III), Cr (III) и Zr (IV) с сорбированными катионами ЦМ ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) в суспензии в 0,25 М растворе NaCl установлено, что из трех изученных ОГ только алюмогель претерпевает в результате старения значительные изменения электроповерхностных свойств и состава: снижение  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , уменьшение сорбционных свойств, сокращение содержания воды в фазе геля и кристаллизацию. Результатом этих превращений является значительная (до 70 %) десорбция сорбированных катионов ЦМ. Это делает осадок алюмогеля, ранее использованный для очистки растворов (обычно как коагулянт), потенциальным источником загрязнения окружающей среды. Хромо- и цирконогели испытывают за указанный срок старения очень малые изменения. Природа сорбированных катионов незначительно влияет на изменения свойств изученных ОГ.

### Литература

1. Печенюк, С.И. Старение оксигидроксидных сорбентов, насыщенных катионами цветных металлов / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, Т.Г. Кашулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 4. – С. 663–669.
2. Семушин, В.В. Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксида железа (III) / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 106–112.
3. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, И.Ю. Архипов // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2006. – № 4. – С. 64–68.
4. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2009. – Т. 9, № 3. – С. 448–456.
5. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) / С.И. Печенюк, Д.Л. Рогачев, А.Г. Касиков и др. // ЖНХ. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 311–316.
6. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства свежесоздаваемых алюмогелей / С.И. Печенюк, В.В. Семушин // Изв. АН. Серия Химическая. – 2003. – № 1. – С. 60–64.
7. Печенюк, С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 246 с.
8. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия. – 1989. – 464 с.
9. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов / С.И. Печенюк // Изв. АН. Сер. Химическая. – 1999. – № 2. – С. 229–237.

**Семушин Василий Владимирович** – младший научный сотрудник, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: semushin@chemy.kolasc.net.ru

---

*Bulletin of the South Ural State University  
Series "Chemistry"  
2014, vol. 6, no. 1, pp. 34–39*

---

## INFLUENCE OF THE ADSORBED METAL CATIONS ON THE AGING OF ALUMINUM (III), CHROMIUM (III) AND ZIRCONIUM (IV) OXYHYDROXIDES

V.V Semushin, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, semushin@chemy.kolasc.net.ru

The aging of the freshly precipitated oxyhydroxides of Al (III), Cr (III) and Zr (IV) with the adsorbed cations of non-ferrous metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) in long-term (2–3 years) exposure to 0,25 M NaCl solution at room temperature has been studied. It has been established that among the studied oxyhydroxides only

alumina gel's electric surface properties and composition have been changed significantly. Over 70 % of the non-ferrous metal cations are desorbed in the result of such transformations. The chromogels and zirconia gels has changed only slightly over the same period of time. The nature of the adsorbed cations insignificantly affects the properties of studied oxyhydroxides.

*Keywords: oxyhydroxides adsorbed cations, the point of zero charge, composition, aging.*

### References

1. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. and Kashulina T. G. Aging of Oxyhydroxide Sorbents Saturated with the Cations of Non-ferrous Metals [Starenie oksigidroksidnykh sorbentov, насыщенных катионами цветных металлов]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2003, no. 11, pp. 627–633.
2. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. The Influence of Sorbed Non-ferrous Metal Cations on the Aging of Iron(III) Oxyhydroxides [Vliyanie sorbirovannykh kationov tsvetnykh metallov na starenie oksigidroksidov zheleza (III)]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsesy*, 2008, vol. 8, no. 1, pp. 106–112.
3. Pechenyuk S.I., Semushin V.V., Arkhipov I.B. Acid-basic Properties of the Surface of Aluminium Oxyhydroxide Hydrogels [Kislotno-osnovnye svoystva poverkhnosti gidrogelei oksidirovannogo aluminia]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra. Khimiya i biologiya*, 2006, no. 4, pp. 64–68.
4. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. The Properties of the Surface Titanium Hydroxide [O svoystvakh poverkhnosti titanogeley]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsesy*. 2009, vol. 9, no. 3, pp. 448–456.
5. Pechenyuk S.I., Rogachev D.L., Kasikov A.G. and al. [Oksidraty, poluchaemye bystryim gidrolizom kontsentririrovannykh rastvorov soley zheleza (III)] *Russian Journal of Inorganic Chemistry* [Zhurnal neorganicheskoy himii], 1985, vol. 30, no 2, pp. 311–316.
6. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. Sorption Properties of Freshly Precipitated Alumogels. *Russian Chemical Bulletin*, 2003, vol. 52, no. 1, pp. 60–64.
7. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy himii. Poverkhnostnye yavleniya i disperstnyye sistemy* [Course of Colloid Chemistry. Surface Phenomena and Disperse Systems]. Moscow, Chemistry, 1989. 464 p.
8. Pechenyuk S.I. *Sorbtsionno-gidroliticheskoe osazdeniye platinovykh metallov na poverkhnosti neorganicheskikh sorbentov* [Sorption-hydrolytical Precipitation of Platinum Metals on the Inorganic Sorbent Surface]. Leningrad, Nauka, 1991, 246 p.
9. Pechenyuk S.I. Sorption Properties of Hydrogels of Transition and p-metal Oxide Hydroxides. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, vol. 48, no. 2, pp. 228–238.

*Поступила в редакцию 12 августа 2013 г.*