



*The influence of colloid-chemical state of ions of heavy metals on morphology and phase composition of their oxide modes (compound  $Al^{3+}$ ) is shown.*

А. С. ПАНАСЮГИН, С. Л. РИМОШЕВСКИЙ, Д. П. МИХАЛАП, БНТУ

УДК 541.183

## ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИХ ОКСИДНЫХ ФОРМ (СОЕДИНЕНИЯ $Al^{3+}$ )

В настоящее время остро стоит вопрос увеличения объемов производства легированных сплавов на основе железа, в частности чугунов. Решение данной проблемы сдерживается экономическими и ресурсными факторами, роль которых особенно ощутима в данный момент. В более ранних работах [1, 2] отмечалось, что, несмотря на значительные запасы меди и никеля вследствие их низкого содержания в исходных рудных минералах, резко возросли материальные и энергетические затраты на их извлечение и получение кондиционных легирующих материалов, что с каждым годом повышает соответственно их стоимость.

Выполненный анализ потребления названных выше элементов и образования отходов с их содержанием в различных гальванических производствах позволил выявить ряд отходов, содержащих перспективные для легирования чугунов материалы. Следует отметить, что по физическим и металлургическим свойствам отходы существенно отличаются от традиционных ферросплавов, лигатур и чистых металлов, применяемых при производстве чугунов [2]. Однако в большинстве случаев при определении пригодности того или иного гальваношлама обращают внимание только на его химический состав, совершенно не учитывая предысторию его образования. В то же время стадия первоначального образования и его взаимодействие с маточным раствором, температура, величина pH среды, исходные концентрации реагентов, способ осаждения, химический состав и другие параметры маточного раствора оказывают значительное влияние на свойства и структуру осадка [3].

Цикл настоящих работ посвящен изучению генезиса ионов переходных металлов начиная с момента образования растворов водных солей и кончая термическим обезвоживанием. Целью данной работы является выяснение закономерностей

процессов кристаллизации и условий образования соединений алюминия – той или иной морфологической и кристаллической структуры гидроксидов и оксидов. Алюминий хотя не является основным компонентом оводненных гальваношламов, но достаточно часто присутствует в их составе.

Как отмечалось выше, состоянию гидролизованых форм переходных металлов до недавнего времени уделялось очень мало внимания. Большой толчок исследованиям в данной области дал открытый в 70-е годы новый класс веществ, который называют столбчатыми слоистыми силикатами (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами, относящихся наряду с сшитыми оксидами [4], сульфидами [5], фосфатами поливалентных металлов [6, 7], титанатами [8, 9], вольфраматами [10], ниобатами [11], графитами [12] и некоторыми материалами, полученными на основе поливалентных металлов [13], к соединениям внедрения. Основу нового типа фиксированных слоистых алюмосиликатных адсорбентов и катализаторов составили, главным образом, природные монтмориллониты, сшитые неорганическими полигидроксикомплексами переходных металлов. Интерес, проявленный к изучению гидролизованых форм, был обусловлен прежде всего тем, что, по данным исследований [14–24], природа иона-комплексообразователя, концентрации реагентов, степень основности  $n$  (количество  $OH^-$  групп на один ион  $Al^{3+}$ ) и другие оказывают влияние на конечные свойства адсорбентов и катализаторов. Наиболее изучены в этом плане соединения, полученные на основе ионов  $Al^{3+}$ .

Иллюстрацией многообразия гидролизованых форм  $Al^{3+}$  может служить таблица, где в зависимости от количества в составе соединения ионов-комплексообразователей представлены наиболее полные описания в литературе комплексные ионы [25–65].

Зависимость строения комплексов от количества ионов  $Al^{3+}$

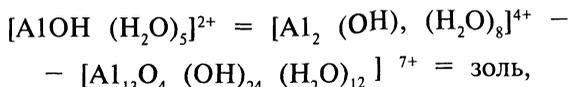
Количество ионов $Al^{3+}$ в составе комплекса	Формула соединения	Литературные источники
1	$Al(H_2O)_6^{3+}$	25–35
	$Al(OH)_3$	36
	$Al(OH)_2^+$	37–39
	$Al(H_2O)_4^{3+}$	40
	$Al(H_2O)_5^{3+}$	25–35
	$Al(OH)_2(H_2O)_4^+$	41
	$Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$	34–35
2	$Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$	34,35,42,43
	$Al_2(OH)_5^+$	39,44
	$Al_2(OH)_4^{2+}$	39
	$Al_2(OH)_2^{4+}$	45
3	$Al_3(OH)_4^{5+}$	46
	$Al_3(OH)_5^{4+}$	47
	$Al_3(OH)_7^{2+}$	47
	$Al_3(OH)_8^+$	39,44,48
4	$Al_4(OH)_8^{4+}$	49
	$Al_4(OH)_{10}^{2+}$	39,50–54
6	$Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$	55
	$Al_6(OH)_{15}^{3+}$	37,55,56
7	$Al_7(OH)_{16}^{5+}$	47,57
8	$Al_8(OH)_{24}$	34,42,58
	$Al_8(OH)_{22}^{2+}$	58
	$Al_8(OH)_{20}^{4+}$	58
13	$Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)^{7+}$	34,59–61
	$Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$	62
14	$Al_{14}(OH)_{34}^{8+}$	63,64
24	$Al_{24}(OH)_{60}^{12+}$	65
30	$Al_{30}(OH)_{81}^{9+}$	63,64
96	$Al_{96}(OH)_{264}^{12+}$	65

В растворах с  $pH > 3$  ионы алюминия подвергаются гидролизу, который изучался многими исследователями и различными методами. Противоречивость выводов различных авторов о составе и устойчивости продуктов гидролиза свидетельствует о сложности идентификации гидроксо соединений в растворах высокозарядных катионов. В разбавленных растворах с концентрацией ионов алюминия, не превышающей  $10^{-3}$  г-ион/л, образуются мономерные гидроксокомплексы [30, 31, 66].

При добавлении аммиака, щелочи и других соединений, способных повышать pH, из растворов солей алюминия выделяется гидроксид. Осаждение гидроксида алюминия начинается при pH 4 и завершается при pH 5,0–7,5. Кроме аморфного гидроксида алюминия, известны две кристаллические его формы: гиббсит  $\alpha-Al(OH)_3$  (устойчивая модификация при комнатной температуре) и байерит  $\gamma-Al(OH)_3$ . С повышением температуры идет дегидратация гидроксида алюминия с обра-

зованием соответственно  $\alpha-AlOOH$  и бемита  $\gamma-AlOOH$ . В зависимости от концентрации алюминия, значения степени основности, способа добавления щелочи в раствор, присутствия анионов вследствие медленного протекания процессов полимеризации на стадиях, предшествующих образованию частиц золя гидроксида алюминия, в растворах находятся гидроксокомплексы, в состав которых входит от 2 до 13 ионов алюминия, средневесовая молекулярная масса которых изменяется от 138 до 1430 [67].

В соответствии с представлениями, развитыми в [68–70], полиядерные гидроксокомплексы определяют основные свойства конечного продукта гидролиза. Ход процесса гидролиза в значительной степени зависит от концентрации солей алюминия. В разбавленных растворах ( $C_{Al^{3+}} \leq 0,2$  г-ион/л) с увеличением значения степени основности формирование золя идет через набор определенных гидроксокомплексов



а не через непрерывный ряд всех возможных гидроксополимеров. Частицы золя формируются в растворах с  $n \geq 2,3$ . В концентрированных растворах ( $C_{Al}^{3+} > 1$  г-ион/л) образуется золь при  $\gamma > 1,6$  из ненаблюдаемых в ЯМР<sup>27</sup>Al более низкомолекулярных гидроксокомплексов, в состав которых входит от 3 до 13 ионов алюминия.

По данным [59], из полиядерного  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  образуется байерит, поскольку существует связь между концентрацией этого полииона в растворе и содержанием байерита в осадке. Механизм формирования байерита рассмотрен в [71]. Реакция гидролиза с образованием бемита в водных растворах при различных температурах и pH изучена в [65]. Поскольку анионы влияют на состав и образование растворимых полиядерных гидроксокомплексов, то они в значительной степени определяют свойства гидроксида алюминия. Интервал значений pH, в котором достигается максимальное осаждение гидроксида алюминия, зависит от концентрации и природы присутствующих ионов в растворе [72]. Степень влияния анионов, согласно [72], определяется прочностью их связей с алюминием. Если анионы сильно координируются ионами алюминия и не замещаются гидроксидом, то с повышением концентрации анионов pH максимального осаждения гидроксида алюминия снижается. В случае анионов, образующих прочные связи с ионом алюминия, но замещаемых гидроксидом, pH максимального осаждения гидроксида алюминия повышается основными и снижается слабоосновными анионами. Этот вывод был подтвержден данными, полученными при титровании щелочью растворов солей алюминия [72], которые показали, что для процессов гидролиза и коагуляции образование комплексов с анионами, образующими прочные связи с  $Al^{3+}$ , важнее роли двойного электрического слоя. Так, фосфаты удаляются за счет образования малорастворимого  $AlPO_4$ . Хотя сульфат-ионы менее прочно связаны с  $Al^{3+}$  и замещаются на  $OH^-$ , однако они влияют не только на состав продуктов гидролиза, но и на механизм их образования. В присутствии  $SO_4^{2-}$  гидролиз ионов алюминия в разбавленных растворах идет по тому же пути, что и в концентрированных [68].

Осадки гидроксидов в зависимости от условий их образования обладают различной дисперсностью, фазовым составом, кислотно-основными свойствами, что часто объясняют локальными неоднородностями по концентрации гидроксильных ионов в растворах, возникающими при добавлении щелочи в раствор. Изучение влияния способа введения щелочи в раствор солей алюминия показало, что принципиальная причина не-

воспроизводимости свойств осадков гидроксида алюминия заключается в неравновесности процесса образования полиядерных гидроксокомплексов на стадии формирования золя [59]. Структура, физические и химические свойства гидроксида алюминия зависят от условий его образования.

Частичная дегидратация гидроксидов и метадгидроксидов алюминия приводит к соединениям с общей формулой  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , где  $0 < x < 1$ , которые, как правило, плохо окристаллизованы. Существует шесть основных фаз, обозначаемых греческими буквами:  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\delta$  и  $\alpha$ . Природа получаемого при прокаливании продукта зависит от природы исходного гидроксида (гиббсит, бемит и др.) и условий прокалывания. Действительно в ходе дегидратации происходит ряд последовательных превращений (см. рисунок). Во всех случаях окончательным продуктом дегидратации является корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ ).

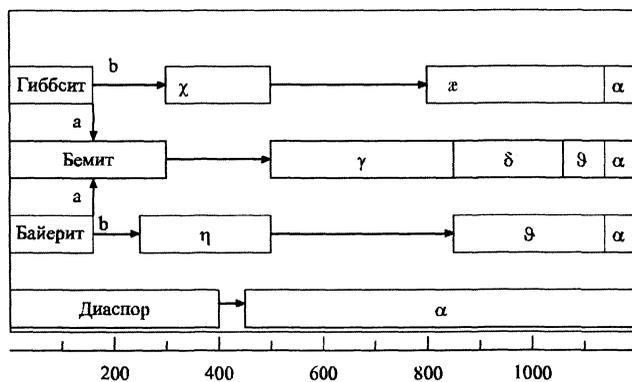


Схема превращений гидроксида алюминия: замкнутые фигуры обозначают область существования; открытое пространство – переходную область

Ниже приведены условия, способствующие разным путям превращений [73]:

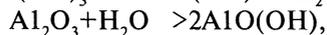
	Путь А	Путь Б
Давление МПа	>0,1	0,1
Среда	Влажный воздух	Сухой воздух
Скорость нагревания, К/мин	>1	<1
Диаметр частиц, мкм	>100	<10

Ситуация может быть сведена к простейшей на основании кристаллографического подхода, если принять во внимание, что имеется только два типа структур: шпинельная для  $\eta$ -,  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\delta$ -форм и гексагональная для  $\chi$ - и  $\alpha$ -форм. Происхождение этих различий обусловлено в основном присутствием дефектов или природой плоскостей, образующих поверхность, и что оба эти фактора связаны с природой исходного гидроксида и законами морфологического генезиса, определяющими изменения структуры от гидроксида к оксиду.

Термическое разложение гидрата Байера и гиббсита должно протекать по реакции



которая приводит к очень развитой поверхности, если ее проводят при 250°C и выше. Однако, учитывая, что внутри зерен создается высокое парциальное давление воды и существует возможность гидротермального процесса по уравнениям



такое течение процесса приводит к образованию хорошо окристаллизованного бемита с низким значением удельной поверхности. Было обнаружено, что быстрое прокаливание гидрата Байера короткими быстрыми импульсами ведет к развитию очень большой поверхности и получению очень реакционно-способного материала.

### Литература

1. Панасюгин А.С., Римошевский С.Л., Иванов Д.Э., Михалап Д.П. и др. Анализ источников образования гальваношламов и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комплексе РБ // *Литье и металлургия*. 2005. №1. С. 79–82.

2. Трибушевский В.Л., Римошевский С.Л., Панасюгин А.С., Иванов Д.Э. и др. Перспективные источники ресурсов металлов (Cu, Ni) для легирования чугунов, образующиеся на территории Республики Беларусь // *Литье и металлургия*. 2005. №1. С. 103–104.

3. Макаров В.М. и др. Влияние рН электрокоагуляции в реакторах с железными анодами на структуру осадков // *ЖПХ*. 1984. №1. С. 26–30.

4. Nazar L.F., Liblong S.W., Yin K.T. Aluminium and gallium oxides pillared with MoO // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. N. 15. P. 5889–5890.

5. Zerf A., Lalik E., Kolodziejcki W., Klinowski J. Intercalation of polyoxocation species into conducting layered host lattices of MoO and TaS // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. N. 18. P. 7389–7393.

6. Пат. 5017537 США: МКИ В 01 J 29/06.

7. Olivera-Pastor P., Jimenez-Lopez A., Mairiles-Torres P. et al. The first high specific surface area, pillared layered phosphate with a narrow pore size distribution // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. N. 12. P. 751–752.

8. Landis M.E., Aufdembrink B.A., Chu P. et al. Preparation of molecular sieves from dense, layered metal oxides // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. N. 8. P. 3189–3190.

9. Aufdembrink B.A., Landis M.E., Chu P. et al. Preparation of molecular sieves from dense, layered metal oxides // *Intern. Symp. «Zeolite Chem. and Cat.» Prague, Sept. 8–13, 1991: Resent Res. Rep. Praha, 1991. P. 1.*

10. Karakonstantis L., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. Mechanism of adsorption of tungstates on the interface of g - alumina (electrolyte solutions) // *Langmuir*. 1992. Vol. 8. N. 5. P. 1318–1324.

11. Kazunari D., Joji Y., Toshiko S. et al. A novel series of photocatalysts with an ion exchangeable layered structure of niobate // *Prep. and Abstr. Book: 10 th Int. Congr. Catal. Budapest, 19–24 July, 1992. Budapest, 1992. P. 178.*

12. Brown G. Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates // *Phys. Trans. Roy. Soc. (London). Ser. A*. 1984. Vol. 311. P. 221–240.

13. Пат. 4980332 США: МКИ В 01 J 27/18, В 01 J 27/19.

14. Пат. 4629713 США: МКИ В 01 J 21/16.

15. Пат. 4845066 США: МКИ В 01 J 21/16.

16. Пат. 4916095 США: МКИ В 01 J 21/16.

17. Brindley G.W., Sempels R.E. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites // *Clay Minerals*. 1977. Vol. 12. P. 229–237.

18. Yamanaka S., Brindley G.W. Hydroxy-nickel interlayering in montmorillonite by titration method // *Clays and Clay Miner.* 1978. Vol. 26. N.1. P. 21–24.

19. El-Rayah H.M.E., Rowell D.L. The influence of iron and aluminium hydroxides on the swelling of Na - montmorillonite and the permeability of a Na-soil // *J. Soil. Sci.* 1973. Vol. 24. P. 137–144.

20. Loeppert R.M., Mortland M.M., Pinna-vaia T.J. Synthesis and properties of heat-stable expanded smectite and vermiculite // *Clays and Clay Miner.* 1979. Vol. 27. N. 3. P. 201–208.

21. Brown G., Newman A.C.D. The reaction of soluble aluminium with montmorillonite // *J. Soil Sci.* 1973. Vol. 24. P. 339–354.

22. Turner R.C., Brydon J.E. Factors affecting the solubility of Al(OH) // *J. Soil. Sci.* 1965. Vol. 100. P. 176–181.

23. Lahav N., Shani U., Shabtai J. Cross-linked smectites. 1. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium-montmorillonite // *Clays and Clay Miner.* 1978. Vol. 26. N. 2. P. 107–115.

24. Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // *Коллоид журн.* 1986. Т. 48. №3. С. 505–511.

25. Takashi N., Ryokichi T. The formation of Al<sup>3+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion pair in aqueous solution of potassium aluminum alum. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1965, Vol. 38, N. 8. P. 1398–1400.

26. Behr B., Wendt H. Schnelle Ionenreaktionen in Lungen. 1. Die Bildung des Aluminiumsulfatkomplexes // *Z. Electrochem.* 1962. Vol. 66, N. 3. S. 223–228.

27. Nanda R.K., Aditya S. Studies on ion association equilibria. Spectrophotometric determination of the thermodynamic instability constant of AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, GaSO<sub>4</sub><sup>+</sup> and InSO<sub>4</sub><sup>+</sup>. - *Z. // Phys. Chem. (BRD).* 1962. Vol. 35, N. 1/3. P. 139–145.

28. Волохов Ю.А., Еремин Н.И., Миронов В.Е. О состоянии сульфатных комплексов алюминия в водных растворах // *Исследование в области неорганической технологии. М.: Наука, 1972. С. 258–261.*

29. Rcm S.P., Orel B., Siftar J. The infrared spectra of complex sulphates of the type M<sup>I</sup> M<sup>II</sup> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // *Inorg. chim. acta. Rews.* 1971. Vol. 5, N. 1. P. 33–36.

30. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations - New York etc. Wiley, 1976.

31. Назаренко В.А., Невская Е.М. Спектрофотометрическое определение констант мономерного гидролиза ионов алюминия // *ЖНХ*. 1969. Т. 14, № 12. С. 3215–3220.

32. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Константы гидролиза ионов алюминия в растворах с меняющейся ионной силой и корреляция их с положением элемента в периодической системе // *ЖНХ*. 1974. Т. 19, № 3. С. 632–635.

33. Stefanowicz T., Kisiak S. The over-all formation constants of aluminium hydroxo-complexes // *Rocz. chem.* 1972. Vol. 46, N. 7/8. P. 1209–1214.

34. <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the aqua-aluminum (III) cation // *J.W. Akkit, N.N. Greenwood, B.L. Khandelwal, G.D. Lester // J. Chem. Dalton Trans.* 1972. N. 5. P. 604–610.

35. Grunwald E., Fong D.-W. Acidity and association of aluminum ion in dilute aqueous acid // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73, N. 3. P. 650–653.

36. Лепись Л.К., Вайваде А.Я. Об основных солях алюминия (По данным потенциометрического титрования) // *Журн. физ. химии*. 1953. Т. 27, № 2. С. 217–232.

37. Еремин Н.И., Волохов Ю.А., Миронов В.Е. Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов // *Успехи химии*. 1974. Т. 43. № 2. С. 224–251.

38. Копылова Е.А., Ни Л.П., Захарова М.В., Ключников Ю.Ф. О методике и результатах ИК и КР исследования строения алюминатных растворов // *ЖПХ*. 1974. Т. 47, № 10. С. 2336–2339.

39. Klenert G., Denk G. Bildung und Zerfall basisches Alummiumchloride. - *Z. anorg. und allg. Chem.* 1959, 301, N. 3/4. P. 171–17.

40. Сазонов А.М., Волохов Ю.А., Миронов В.Е. Довыш Н. Г., Гидратация гидроксокомплексов алюминия (III) и галлия (III) // *ЖФХ*. 1978. Т. 52. С. 2736–2739.

41. Schofield R.K., Taylor A. The hydrolysis of aluminium salt solutions // *J. Chem. Soc.* 1954. N. 12. P. 4445–4448.
42. Aveston J. Hydrolysis of the aluminium ion Ultracentrifugation and acidity measurements // *J. Chem. Soc.* 1965. N. 8. P. 4438–4443.
43. Akkit J. W., Greenwood N. J.V., Lester G. D. Hydrolysis and dimcrisation of aqueous aluminium salt solutions // *Chem. Communs.* 1969, N. 17. P. 988–989.
44. Фиалков Ю.Я., Шутько А.П., Мулик Ю.Я. Криоскопическое и спектроскопическое изучение растворов хлоридов и оксихлоридов алюминия // *Хим. технология.* 1973. № 3. С. 58–59.
45. Басов В.П., Шутько А.П. Физико-химические исследования хлоридных растворов алюминия // *Докл. АН СССР.* 1976. Т. 230, № 3. С. 599–601.
46. Mesmer R.E., Baes C.F. Acidity measurements of elevated temperatures. Vol. Aluminum ion hydrolysis // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, N. 10. P. 2290–2296.
47. Танабэ С. Соотношение между составом раствора основного хлорида алюминия и свойствами основных сульфатов алюминия: Исследование основных сульфатов алюминия и продуктов их термического разложения рентгенографическим методом: Исследование основных сульфатов алюминия и продуктов их термического разложения методом инфракрасной спектроскопии // *J. Pharm. Soc. Jap.* 1957. Vol. 77, N. 1. P. 63–68.
48. Танабэ С. Изучение соединений алюминия. 2. Состав раствора основных солей алюминия // *J. Pharm. Soc. Jap.* 1954. Vol. 74, N. 8. P. 866–872.
49. Cauwelaert F. H. Van, Bosnians H. Polycations formes dans l'hydrolyse de l'ion aluminium // *ReVol. chim. miner.* 1969. Vol. 6, N. 3. P. 611–623.
50. Brevit H. Sur les chlorures et bromures basiques d'aluminium // *Ann. Chim.* 1965. Vol. 10, N. 9/10. P. 467–493.
51. Шутько А.П., Карапстян Ю.А., Басов В.П. Изучение водных растворов оксихлоридов алюминия // *Укр. хим. журн.* 1972. Т. 38, № 12. С. 1283–1285.
52. Безлепик В.А., Гордеев С.Я., Дегтярева Э.В. Исследование свойств хлорида пентагидроксиалюминия // *ЖНХ.* 1980. Т. 25, № 8. С. 2095–2098.
53. Пат. 2308594 Франция.
54. Пат. 117475 ФРГ.
55. Алыкова Т.В., Черкесов А.И., Алыков Н.М. Флуоресцентная реакция ионов алюминия с морфоциклином // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* 1975. Т. 18, № 12. С. 1876–1879.
56. Кондратов Н.И., Кондратова Т.С. О состоянии ионов алюминия в слабокислых растворах по данным метода диализа // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* 1974. Т. 17, № 11. С. 1727–1728.
57. Fripiat J.J., Van Cauwelaert F. H., Bosnians H.I. Structure of aluminum cations in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, N. 7. P. 2458–2461.
58. Detection of metal ion hydrolysis by coagulation. 3. Aluminum / E. Matijevic, K.G. Mathai, R.N. Ottewil, M.-J. Kerker // *Phys. Chem.* 1961. Vol. 65, N. 5. P. 826–830.
59. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А. О влиянии неравновесности процессов поликонденсации акваионов Al(III) на фазовый состав продуктов старения гидрогелей Al(III) // *Кинетика и катализ.* 1978. Т. 19, № 4. С. 1070–1072.
60. Rausch W.V., Bale H.D. Small-angle x-ray scattering from hydrolyzed aluminum nitrate solutions // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 40, N. 11. P. 3391–3394.
61. Waters D.N., Henty M.S. Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium (III) salts // *J. Chem. Dalton Trans.* 1977. N. 3. P. 243–245.
62. Turner R.C. Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminum cations // *Can. J. Chem.* 1976. Vol. 54, N. 10. P. 1528–1534.
63. Macdonald D.D., Butler P., Owen D. Hydrothermal hydrolysis of Al<sup>3+</sup> and the precipitation of boehmite from aqueous solution // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, N. 20. P. 2474–2479.
64. Walter-Levy L., Brenil H. Sur l'hydrolyse du chlorure basique AlCl<sub>3</sub>-4Al(OH)<sub>3</sub>-7,5 H<sub>2</sub>O // *C. r. Acad. Sci.* 1965. Vol. 260, N. 2. P. 568–571.
65. Ross S.W. Relations among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxide complexes // In: *Nonequilibrium systems nature* (Water Chem. Symp. Amer. Chem. Soc., Houston, 1970). Washington. 1971. P. 250–279.
66. Hem J.D., Roberson C.E. Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution // *Geol. Surv. Water Supply Pap. A.* 1967. N. 1827. P. 3–55.
67. Ruff John K., Tyree S.J. Light-scattering studies on aqueous aluminum nitrate solution // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. N. 7. P. 1523–1526.
68. Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. Исследование гидролитической поликонденсации аква-ионов алюминия (III) как промежуточного этапа формирования гидрогелей алюминия (III) методом ЯМР на различных ядрах // *ЖНХ.* 1978. Т. 23, № 9. С. 2326–2331.
69. Криворучко О.П., Федотов М.А., Буянов Р.А. О влиянии способа добавления к раствору основания на состав продуктов поликонденсации аква-ионов Al(III) // *ЖНХ.* 1978. Т. 23, № 8. С. 2242–2244.
70. Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. Взаимодействие анионов исходных солей с продуктами гидролитической полимеризации аква-ионов Al(III) // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. № 12. С. 2647–2651.
71. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Плясова Л.М. О механизме формирования байерита и псевдобемита // *ЖНХ.* 1978. Т. 23, № 7. С. 1798–1803.
72. Stumm W., Morgan J.J. Chemical aspects of coagulation // *J. Amer. Water Works Assoc.* 1962. Vol. 54, N. 8. P. 971–976.
73. Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991.