

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, e-mail: alexch@ukr.net

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ Al, Ga, In ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОМ

Изучены сорбционные свойства органокремнеземного сорбента –диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), предварительно гидрофилизированного органическими полярными растворителями (этанол, ацетон), по отношению к водным растворам элементов аналогов Al, Ga, In. Показано, что селективность организованной системы «ДМХСА – полярный органический растворитель» при сорбции исследуемых элементов определяется природой импрегнированного растворителя, а также различиями кинетических и кислотно-основных параметров компонентов гетерогенной системы в процессе сорбции.

Ключевые слова: полярные растворители, сорбция, алюминий, галлий, индий, диметилхлорсиланаэросил.

Гидрофобные органокремнеземы широко применяются в качестве специфических сорбентов и хроматографических носителей в методах твердофазной экстракции [1], обращено-фазовой [2] и экстракционной хроматографии [3]. Полифункциональность их поверхности обеспечивается наличием привитых органических фрагментов и остаточных силанольных групп ($\equiv\text{Si-OH}$) кремнеземной матрицы, которые могут быть центрами сорбции как органических веществ, так и различных форм ионов металлов [4]. Однако, использование органокремнеземов для концентрирования и разделения микроколичеств элементов из водных растворов возможно только после предварительного импрегнирования (смачивания) гидрофобной поверхности органическими растворителями полярного характера, обеспечивающего его гидрофилизацию и способность к распределению в объеме водной фазы. При этом, на поверхности сорбента происходит самоорганизация «сорбционной фазы», которую можно рассматривать как трехмерную, состоящую из «стационарной фазы» (включающей внешний тонкий слой органического растворителя на гидрофобной поверхности сорбента, а также остаточные силанольные группы), и «адсорбированного растворенного вещества», которое может быть либо фиксированно на поверхностных ОН-группах кремнеземной матрицы, либо свободно диффундировать внутри тонкого слоя органической псевдожидкой фазы (ПЖФ), закрепленной на поверхности органокремнезема за счет гидрофобного взаимодействия [5].

В настоящее время одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов ионов легкогидролизуемых катионов (ЛГК) гидрофобными органокремнеземами является исследование роли модифицирующего фактора закрепленных веществ-гидрофилизаторов в явлениях перераспределения сорбата внутри «сорбционной фазы». Результирующим эффектом в данном случае может быть значительное изменение химического сродства вновь организованной поверхности к отдельным ионно-молекулярным формам ЛГК за счет эффекта пересольватации

и существенного изменения их равновесных состояний. Ранее нами показано [5], что распределение ЛГК в гетерогенной системе «диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА) – полярный растворитель – водный раствор ЛГК» осуществляется по двум стадиям. Первая стадия – экстракция генерируемых нейтральных гидроксоформ катионов металлов в объем закрепленной ПЖФ, вторая – перенос сорбата из ПЖФ к остаточным силанольным группам кремнеземной поверхности ДМХСА. Таким образом, органический полярный растворитель, с одной стороны, является гидрофилизующим агентом, с другой стороны, его тонкий слой выступает в роли жидкой мембраны, селективно экстрагирующей из водного раствора при определенных значениях рН только нейтральные гидроксоформы ЛГК с дальнейшим переносом их к остаточным силанольным группам кремнеземной матрицы.

В связи с поисками оптимальных условий разделения и концентрирования микроколичеств элементов-аналогов, при оценке роли органических растворителей в сорбционных процессах необходимо принимать во внимание их физико-химические свойства, которые влияют на эффективность сорбции. Использование этанола и изопропанола в качестве гидрофилизаторов поверхности ДМХСА изменяет величину адсорбции элементов-аналогов подгруппы алюминия [6]. Вероятно, это связано с изменением кислотно-основных свойств ионно-молекулярных форм ЛГК в объеме ПЖФ органического растворителя за счет эффекта пересольватации,

С учетом выше сказанного, представляется интересным сравнить влияние этанола и ацетона, относящихся к различным классам растворителей, на механизм распределения сорбата в гетерогенной системе «ДМХСА – полярный органический растворитель – водный раствор ЛГК» в широком интервале рН на примере элементов-аналогов подгруппы алюминия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сорбцию изучали в статических условиях из водных $10^{-4} \div 10^{-6}$ М растворов солей нитратов Al(III), Ga(III), In(III), где катионы металлов существуют только в форме моноядерных частиц [7], при рН 1÷8, в зависимости от природы и объема добавляемого органического растворителя-гидрофилизатора. В качестве сорбента использовался ДМХСА, поверхность которого на 99,9% гидрофобна, рН точки нулевого заряда – 2,5-3,5, остаточная концентрация силанольных групп – 0,05 ммоль/г, с константами кислотной диссоциации $K_1(\text{SiOH}) = 2,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$; $K_2(\text{SiOH}) = 5,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$ [8]. Выбор в качестве растворителей-гидрофилизаторов поверхности ДМХСА – этанола (Et) и ацетона (Ac) связан с различиями их физико-химических характеристик и, в частности, донорного числа (DN): Et (19,6); Ac (17,0); H_2O (18,0) [9]. Изотермы сорбции строили при значениях рН, соответствующих максимальной сорбции ($\text{pH}_{\text{опт}}$), и постоянной температуре 293 ± 1 К. Методика исследования процесса сорбции заключалась в следующем. На аналитических весах взвешивали 0,10 г сорбента, навески помещали в конические колбы вместимостью 100 см³ и для гидрофизации поверхности ДМХСА добавляли различные объемы органических растворителей – 1,25 мл (5 % об.); 2,50 мл (10 % об.); 6,25 мл (25 % об.). В стаканы на 50 см³ отбирали определенные объемы водных растворов исследуемых солей с заданной концентрацией Al(III), Ga(III), In(III). Значения рН водных растворов исследуемых ЛГК устанавливали добавлением растворов HCl и NaOH (0,1-3,0 моль·л⁻¹); переносили в мерные колбы на 25 см³ и доводили до метки водой с предварительно установленным значением рН ± 0,05. Полученные растворы количе-

ственно переносили в конические колбы с гидрофилизированным сорбентом. При необходимости, корректировали pH суспензии буферными растворами и помещали для сорбции в установку механического встряхивания с термостатом открытого типа ЕІран-357 и частотой 150 циклов \times мин⁻¹. Предварительными опытами установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет 60 минут при соотношении твердой и водной фаз Т:В = 1:250, что отвечает наименьшей погрешности эксперимента. После установления равновесия концентрат отделяли от раствора и в последнем определяли остаточную концентрацию ионов металлов спектрофотометрически с использованием СФ-56: алюминий – с хромазуолом S, галлий – с ксиленоловым оранжевым, индий – с 4-(2-пиридилазо)-резорцином [10]. Степень сорбции (S, %) сорбата рассчитывали по формуле: $S = (C_0 - C_p) \cdot 100 / C_0$, где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, моль/л. Величину сорбции (a, моль/г) вычисляли по разности концентраций исходного водного раствора сорбата и раствора после сорбции по формуле: $a = (C_0 - C_p)V/m$, где V – объем сорбционного раствора, л; m – масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сорбционного извлечения ионов в зависимости от кислотности (pH) дисперсионной среды поверхностью ДМХСА при варьировании объема растворителя представлены на рис. 1а, б. Наблюдаемые изменения хода S–pH зависимостей сорбции можно объяснить с позиций взаимосвязи кислотно-основных свойств сорбируемых форм элементов [7] и состояния поверхности сорбента при заданных значениях pH. Как было показано нами ранее [11], значения pH_{онт} сорбции ЛГК на ДМХСА практически совпадают с pH начала образования нейтральных гидроксоформ исследуемых элементов в водном растворе и подтверждает их участие в сорбционном процессе. Следовательно, можно утверждать, что извлечение Al(III), Ga(III), In(III) из водных растворов поверхностью ДМХСА объясняется преимущественно молекулярной сорбцией их нейтральных форм согласно схеме:



где M = Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺.

Сравнение S–pH зависимостей для этанола (рис. 1а) и ацетона (рис 1б) показало, что pH_{онт} сорбции меняется при замене растворителя (в случае этанола – pH_{онт}(Al) = 7, pH_{онт}(In) = 5, pH_{онт}(Ga) = 4; для ацетона – pH_{онт}(Al) = 6, pH_{онт}(In) = 4, pH_{онт}(Ga) = 3), что несомненно связано с различиями их донорно-акцепторных свойств по отношению к сорбционно-активной форме рассматриваемых элементов в сравнении с водой. Так, добавки ацетона (рис 1б), сольватирующая способность молекул которого по отношению к нейтральным гидроксоформам Al, Ga, In с учетом их кислотно-основных свойств превосходит гидратирующую способность молекулы воды, приводит к смещению pH_{онт} сорбции в кислую область. Для этанола наблюдается обратная зависимость (рис. 1а): сольватация нейтральных форм исследуемых элементов молекулами этанола протекает менее активно по сравнению с их гидратацией, в результате чего pH_{онт} сорбции смещено в щелочную область. Таким образом, для растворителей-гидрофилизаторов, величина DN

которых меньше, чем у воды, $pH_{\text{отт}}$ сорбции исследуемых элементов смещается в кислую область и наоборот.

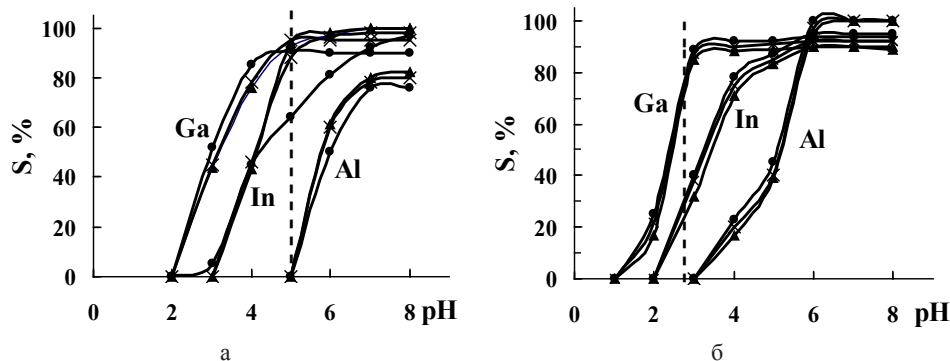


Рис. 1. Зависимость степени сорбционного извлечения Al(III), Ga(III), In(III) ДМХСА от pH среды при разных объемах: этанола (а); ацетона (б) (▲ – 5% об; –х– 10% об; –●– 25% об.).

Как видно из рис. 1а,б, при варьировании объема импрегнированного органического растворителя форма S-pH зависимостей практически не меняется, следовательно характер сорбции микроколичеств Al, Ga, In остается неизменным. Однако, при этом незначительно меняется степень сорбции указанных элементов. Для исследования отмеченного эффекта, были построены зависимости распределения Al, Ga, In между твердой и жидкой фазами от объема добавляемых растворителей при импрегнировании поверхности ДМХСА в координатах $\lg(S/(1-S)) = f(V, \% \text{ об.})$ (рис. 2).

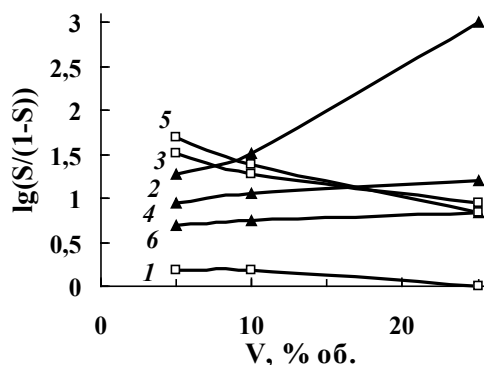


Рис. 2. Распределение Al (1, 2); Ga (3, 4); In (5, 6) между твердой и жидкой фазами в зависимости от объема этанола (□) и ацетона (▲).

Из рис. 2 видно, что для всех исследуемых ЛГК наблюдается определенная тенденция: увеличение содержания ацетона в системе несколько повышает степень сорбции (кривые 2, 4, 6), а увеличение этанола – уменьшает (кривые 1, 3, 5). Причем, в случае ацетона степень извлечения более основной гидроксоформы Al (кривая 2) заметно выше, чем в случае Ga и In (кривые 4, 6). Этанол проявляет

большее сродство к нейтральным гидроксоформам Ga и In (кривые 3, 5) по сравнению с Al (кривая 1). Таким образом, чем больше различия кислотно-основных свойств извлекаемых нейтральных ионно-молекулярных форм ЛГК и молекул органического слоя ПЖФ, тем активнее происходит массоперенос сорбата в слой ПЖФ органического растворителя. Учитывая дифференцирующие свойства растворителей по отношению к рассматриваемым элементам-аналогам замечено, что Al можно отделить от Ga и In в присутствии 5 % об. этанола (рН 5,00) (рис 2 – кривые 1, 3, 5; рис. 1а – пунктирная линия). Для разделения Ga и In лучше использовать ацетон при рН 2,70 (рис 2 – кривые 2, 4, 6; рис. 1б – пунктирная линия). Полученные данные могут быть использованы при разработке методик разделения элементов-аналогов при варьировании рН среды и природы растворителя.

Для обоснования механизма сорбции и подтверждения активного участия закрепленного слоя органического растворителя в межфазных явлениях в системе «ДМХСА – полярный органический растворитель – водный раствор ЛГК» нами построены изотермы сорбции исследуемых элементов (рис. 3). На одной из них (рис 3а, кривая 1) отмечены характерные участки для полученных комбинированных изотерм (I, II, III), типичные для всех исследуемых ЛГК. Анализ таких сложных изотерм сорбции подтверждает, что органический растворитель, как гидрофилизирующий агент, формирует тонкий слой ПЖФ, гидрофобно закрепленный по фрагментам диметилхлорсилана. Этот слой играет роль жидкой мембраны, так как селективно поглощает (экстрагирует) из водного раствора при $\text{pH}_{\text{орг}}$ только нейтральные гидроксоформы указанных элементов (участок I, рис. 3), которые далее за счет сорбции переходят на остаточные силанольные группы кремнеземной матрицы (участок II и III). При замене этанола на ацетон меняется как емкость слоя ПЖФ (a') по исследуемым элементам, так и протяженность начального участка (I) изотерм ($0 - C_p'$). В случае использования ацетона емкость ПЖФ несколько больше по сравнению с этанолом: в присутствии этанола a' для Al, Ga, In – (1,19; 0,42; 0,65) · 10⁻⁵ моль/г, а ацетона – (3,42; 0,60; 0,67) · 10⁻⁵ моль/г соответственно. Этот факт хорошо согласуется с данными S-pH зависимостей и сродством молекул растворителей к нейтральным формам ЛГК. По величинам емкости ПЖФ исследуемые элементы можно расположить в следующий ряд: In < Ga < Al, независимо от природы растворителя. В целом, емкость ПЖФ характеризуется небольшими значениями. Однако, известно, что жидкие мембраны не обладают большой емкостью и высокими коэффициентами распределения [12]. В нашем случае, слой ПЖФ служит переносчиком нейтральных форм ЛГК из водной среды на кремнеземную матрицу и отвечает, главным образом, за скорость и селективность массопереноса. Таким образом, настоящая модель массопереноса является наиболее привлекательной при разработке методик разделения и концентрирования ЛГК с близкими физико-химическими свойствами, так как не требует значительных объемов органических растворителей в сравнении с классической экстракцией.

В общем, механизм массопереноса в исследуемых гетерогенных системах можно представить как непрерывный экстракционно-сорбционный процесс, где на «принимательной» и «отдающей» границах раздела фаз тонкого слоя органического растворителя одновременно осуществляется акт экстракции и сорбции. В свою очередь, длина участка (I) на изотермах связана с эффективностью экстракции, которая сопровождается заменой гидратной оболочки нейтральных гидроксокомплексов элементов и частично координированной воды на молекулы органического

растворителя. На наш взгляд, чем активнее идет сольватация нейтральных форм ЛГК молекулами органических растворителей, которая характеризуется кинетическим параметром – лабильностью аквакомплексов элементов (ν) [13], т.е. скоростью обмена лигандов воды в аквакомплексах, тем быстрее происходит насыщение слоя органического растворителя и, соответственно, тем меньшей продолжительностью должен характеризоваться участок (I) изотерм. Это наглядно демонстрирует зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах исследуемых элементов (рис 4). Следует отметить, что при изменении природы растворителя наиболее заметны отличия величины C_p' для алюминия, так как его гидроксокомплексы наименее лабильны.

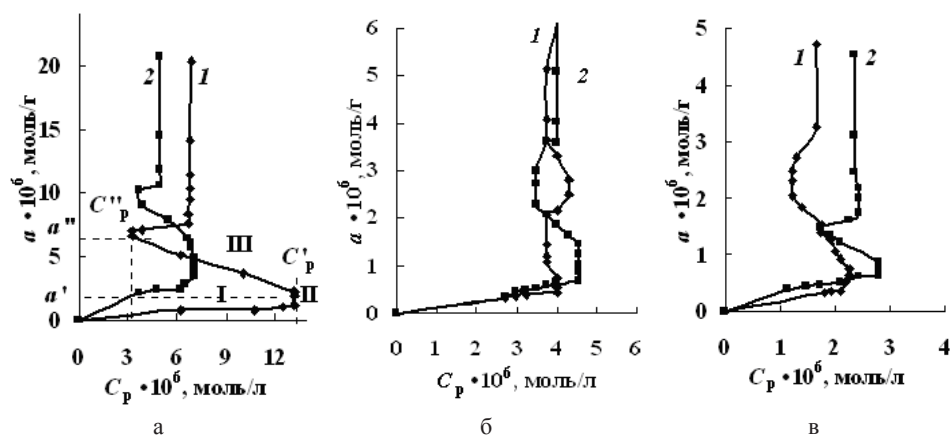


Рис. 3. Изотермы сорбции Al (а), Ga (б), In (в) ДМХСА в присутствии: этанола (1) при pH 6; ацетона (2) при pH 5; $V_{\text{растворителя}} = 5\%$ об.

Наблюдаемое отрицательное отклонение равновесных концентраций сорбата при увеличении исходной концентрации (рис 3, участок III), характеризуемое величиной $\Delta C_p = C_p' - C_p''$, свидетельствует о том, что перенос молекул сорбата из ПЖФ на силанольные группы кремнеземной матрицы кинетически более выгоден по сравнению с переносом из глубины водного раствора в тонкий слой ПЖФ растворителя. Причем, чем меньше сродство молекул сорбата к силанольным группам, согласно различию кислотно-основных свойств сорбата ($pK_{\text{гидр.}} Al^{3+} = 5,00$, $Ga^{3+} = 2,90$, $In^{3+} = 3,50$) и сорбента ($pK_1(SiOH) = 5,60$; $pK_2(SiOH) = 6,24$) $\Delta pK = |pK(SiOH) - pK_{\text{гидр.}}(M^{n+})|$, тем больше смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации (рис. 5), то есть глубина скачка равновесных концентраций коррелирует с кислотно-основными свойствами компонентов гетерогенной системы. В случае Al значения ΔC_p наибольшие и составляют для этанола и ацетона – $0,47$ и $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно. Исходя из основности нейтральных гидроксоформ алюминия и в соответствии с представлениями о сорбции как о кислотно-основном процессе, закрепление в этом случае по силанольным группам проходит менее активно по сравнению с галлием и индием. Причем, так как сродство нейтральных форм алюминия к этанолу меньше, чем к

ацетону, то и перенос его сорбционно-активных форм на границе раздела фаз органический растворитель – ДМХСА происходит более интенсивно в случае этанола, что соответствует меньшему значению ΔC_p .

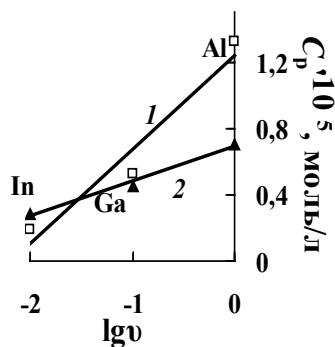


Рис. 4. Связь между величиной C_p' и значением $\lg v$ для аквакомплексов Al³⁺, Ga, In в присутствии: этанола (1) ($y = 1,24 + 0,57x$; $R^2 = 0,95$); ацетона (2) ($y = 0,69 + 0,21x$; $R^2 = 0,99$).

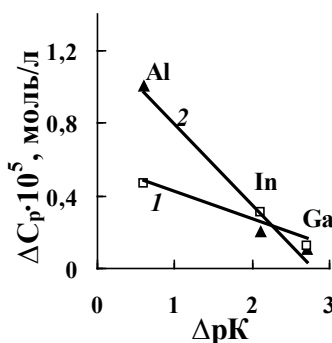


Рис. 5. Связь между величиной ΔC_p и значением ΔpK в присутствии: этанола (1) ($y = 0,58 - 0,15x$; $R^2 = 0,92$); ацетона (2) ($y = 1,24 - 0,44x$; $R^2 = 0,96$).

Таким образом, анализ изотерм сорбции ЛГК организованной системой «ДМХСА – полярный органический растворитель» показал, что влияние растворителя-гидрофилизатора связано, как с изменением емкости сорбента по отношению к Al, Ga, In, так и с процессами пересольватации молекул сорбата в приповерхностном слое органокремнезема. Избирательность ДМХСА по отношению к элементам-аналогам подгруппы алюминия определяется природой импрегнированного полярного растворителя и, прежде всего, его электроно-донорными свойствами, а также различиями кислотно-основных и кинетических параметров компонентов в исследуемых гетерогенных системах. Растворитель выполняет как функцию гидрофилизатора поверхности, так и транспортную функцию – переноса сорбата к сорбционноактивным центрам на кремнеземной поверхности. Все это свидетельствует не о селективности исходного органокремнезема ДМХСА, а о селективности в целом вновь организованной системы «диметилхлорсиланаэросил – полярный органический растворитель» по отношению к ЛГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Сливаков Б.Я., Потешкина Е.В. Химизм твердофазной экстракции металлов. Комплексы бария с краун-эфирами. // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т.60. – № 9. – С.909-916. <http://dx.doi.org/10.1007/s10809-005-0185-8>
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
3. Das O., Roy U.S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications. // J. Indian Chem. Soc. – 1998. – V.75. – №8. – P. 467-469.
4. Ying P.T., Dorsey J.G. Characterization of retentivity of reversed phase liquid chromatography columns. // Talanta. – 1991. – Vol. 38, No 3. – P. 237-243. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80042-X](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(91)80042-X)

5. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Массоперенос в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель – раствор легкогидролизуемых катионов. // Укр. хим. журн. – 2011. – Т.77. – № 6. – С. 77-82.
6. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Влияние спиртов на сорбцию элементов подгруппы алюминия аэросилом, модифицированным диметилхлорсиланом. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45. – Вып.5. – С.108-111.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П. Гидролиз металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 193с.
8. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Данг Дык. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов. // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57. – №10. – С.1073-1077.
9. Москва В.В. Растворители в органической химии. //Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С.44-50.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Химия, 1979. –162с.
11. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем. // Укр. хим. журн. – 2010. – Т.76. – № 9. – С.36-42.
12. Тарасов В.В., Пичугин А.А. Роль межфазных явлений в процессах ионного транспорта через жидкие мембраны. // Успехи химии. – 1988. – Т.57. – Вып.8. – С.990-1000. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1988v-057n06ABEN003372>
13. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.

Стаття надійшла до редакції 03.09.15

О. М. Чеботарёв, О. М. Рахлицкая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, e-mail: alexch@ukr.net

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ВИЛУЧЕННЯ Al, Ga, In З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ

Вивчені сорбційні властивості органокремнеземного сорбенту –диметилхлорсиланаэросилу (ДМХСА), попередньо гідрофілізованого органічними полярними розчинниками (етанол, ацетон) по відношенню до водних розчинів елементів аналогів Al, Ga, In. Показано, що селективність організованої системи «ДМХСА – полярний органічний розчинник» при сорбції досліджуваних елементів визначається природою імпрегнованого розчинника, а також відмінностями кінетичних і кислотно-основних параметрів компонентів гетерогенної системи в процесі сорбції.

Ключові слова: полярні розчинники, сорбція, алюміній, галій, індій, диметилхлорсиланаэросил.

A. N. Chebotarev, E. M. Rahlitskaya

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

ORGANIC SOLVENTS EFFECT ON THE Al, Ga, In EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ORGANOSILICAS

The adsorption properties of organosilicas – dimethylchlorosilane aerosil (DMCSA), previously hydrophilized by organic molecules of the polar nature (ethanol, acetone) to wards to aqueous solutions of Al, Ga, In were studied. It is shown that allocation of sorbate in

the system is implemented in two stages: extracting neutral hydroxoforms of metal ions from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA. The selectivity of an organized system “DMCSA – polar organic solvent” in relation to the elements under study determined by the nature of the impregnated solvent, as well as differences in kinetic and acid-base parameters of the components of heterogeneous system in the process of sorption.

Keywords: polar organic solvent, sorption, aluminum, gallium, indium, dimethylchlorosilane-aerosile.

REFERENCES

1. Petrukhin O.M., Malofeeva G.I., Spivakov B.Ya., Poteshkina E.V. *Chemical Mechanism of the Solid-Phase Extraction of Metal Complexes: Barium Complexes with Crown Ethers* J. Analyt. Chem., 2005, vol 60, no 9, pp. 805-811. <http://dx.doi.org/10.1007/s10809-005-0185-8>
2. Tertyh V.A., Beljakova L.A. *Himicheskie reakcii s uchastiem poverhnosti kremnezema*. K.: Nauk. dumka, 1991, 264 p.
3. Das O., Roy U.S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications. J. Indian Chem. Soc., 1998, vol.75, no 8, pp. 467-469.
4. Ying P.T., Dorsey J.G. *Characterization of retentivity of reversed phase liquid chromatography columns*. Talanta, 1991, vol. 38, no 3, pp. 237-243. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80042-X](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(91)80042-X)
5. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Massoperenos v geterogennoj sisteme dimetilhlorsilanaajerosil – dipoljarnyj rastvoritel' – rastvor legkogidrolizuemyh kationov*. Ukr. Chem. J., 2011, vol. 77, no 6, pp. 77-82.
6. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Vlijanie spirtov na sorbciju jelementov podgruppy aljuminija ajerosilom, modificirovannym dimetilhlorsilanom*. // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.*, 2002, vol.45, no 5, pp. 108-111.
7. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Gidroliz metallov v razbavlenykh rastvorah*. M.: Atomizdat, 1979, 193 p.
8. Chebotarev A. N., Markova V. G., Nguen Dang Dyk. *Protoliticheskie svojstva kremnezemnyh sorbentov*. Ukr. Chem. J., 1991, vol. 57, no 10, pp. 1073-1077.
9. Moskva V.V. *Rastvoriteli v organicheskoy himii*. Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal., 1999, no 4, pp. 44-50.
10. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie jelementov*. M.: Himija, 1979, p. 162.
11. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Adsorbcionnye svojstva dimetilhlorsilanaajerosila, modificirovannogo dipoljarnym rastvoritelem*. Ukr. Chem. J., 2010, vol. 76, no 9, pp. 36-42.
12. Tarasov V.V., Pichugin A.A. *The Role of Interphase Phenomena in the Processes of Ion Transport Through Liquid Membranes* Russ. Chem. Rev., 1988, vol. 57, no 6, pp. 559–565. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1988v-057n06ABEH003372>
13. Skopenko V.V., Savrans'kyj L.I. *Koordinacijna himija: Pidručnyk*. K.: Lybid', 1997, p. 336.