

УДК 547.245 : 546.287

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИЛИКАТОВ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Э. В. Кухарская и А. Д. Федосеев

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1113
2. Получение органических производных слоистых силикатов замещением групп ОН (или групп ОМ), связанных с атомом кремния	1114
3. Получение органических производных слоистых силикатов присоединением органических радикалов в местах разрыва связей Si—O—Si, Si—O—Al	1117
4. Синтез искусственных силикатов, содержащих органические радикалы	1119

1. ВВЕДЕНИЕ

Органические производные силикатов представляют собой весьма интересную группу соединений. Первое сообщение о синтезе метокси-производного монтмориллонита, появившееся в печати немногим более 20 лет назад, принадлежит Бергеру¹. Эта работа послужила началом интенсивных исследований в области органических производных слоистых силикатов и привлекла внимание ученых, занимающихся исследованием структуры поверхности различных глинистых минералов.

Для понимания многих свойств глинистых минералов, таких, как кислотность, адсорбционная и обменная способность, тиксотропия и др., наличие которых связывают с присутствием отрицательного заряда на частицах этих минералов, необходимо точное знание структуры их поверхности.

Известно, что дисперсные кристаллы глинистых минералов обладают нерегулярностями и дефектами в структурах. Появление их обусловлено включением чужеродных атомов и групп в решетку, присутствием трудно удаляемых загрязнений, пустот и т. п. Эти отклонения от идеальной структуры в мельчайших кристалличках глины часто используют для развития различных гипотез, пытающихся объяснить происхождение отрицательного заряда на их поверхности. Наибольшей известностью пользуется гипотеза, высказанная Маршаллом и Ван-дер-Мёленом^{2,3}, которая объясняет происхождение отрицательного заряда как результат замены многозарядных катионов в кристаллической решетке катионами с меньшим зарядом. Например, Si^{4+} заменяется на Al^{3+} в тетраэдрическом слое, что весьма характерно для вермикулита, или Al^{3+} заменяется на Mg^{2+} , Fe^{2+} в октаэдрическом слое, что часто наблюдается у монтмориллонита. Теория изоморфного замещения, давая логическое объяснение существования широких отклонений в химических композициях подобных глинистых минералов, имеет свои слабые стороны. Расчеты показывают⁴, что если рассматривать кислотность только как результат изоморфизма, то глинистые минералы в Н-форме должны быть сильными кислотами. Однако известно, что кислотность глинистых минералов является постоянной между рН 3 и рН 5–5,6.

Эдельман и Фавейе⁵ предложили иное объяснение происхождения отрицательного заряда на частицах глинистых минералов. Кислотность

глинистых минералов они связывают с присутствием кислых групп Si—OH на их поверхности. И если несколько лет назад существование групп Si—OH в силикатах со слоистой структурой считали маловероятным, то на основании более поздних исследований^{6–9} и, в частности, на основании изучения инфракрасных спектров поглощения некоторых гидросиликатов^{10–13}, можно предполагать, что группы Si—OH имеются в различных силикатных образованиях.

Убедительное доказательство присутствия этих групп представляет, однако, нелегкую задачу. Одним из возможных доказательств является получение органических производных гидросиликатов путем замещения их гидроксильных групп, связанных с атомом кремния, на органические радикалы.

Органические производные представляют интерес не только для исследователей, изучающих структуру поверхности слоистых силикатов. Самостоятельное практическое значение приобретают органосиликаты при использовании их для стерилизации и стабилизации почвы, для дезактивации ядовитых веществ, для гидрофобизации силикатных материалов и т. п. Органические производные слоистых силикатов несомненно найдут практическое применение и в качестве наполнителей для различных типов каучуков и в качестве адсорбентов, обладающих избирательной способностью к адсорбции.

Для получения и исследования органических производных силикатов со слоистой структурой использовался более чем столетний опыт, накопленный химией кремнийорганических соединений.

В настоящее время представляется возможным говорить о существовании трех путей синтеза органических производных силикатов. Первый путь — замещение активных поверхностных гидроксильных групп или групп O—M, связанных с атомом кремния, на органические радикалы, второй — присоединение органических радикалов в местах разрыва связей Si—O—Si или Si—O—Al в силикатах и, наконец, третий — синтез искусственных силикатов, содержащих органические радикалы.

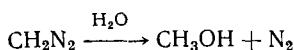
2. ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ЗАМЕЩЕНИЕМ ГРУПП OH (ИЛИ ГРУПП OM), СВЯЗАННЫХ С АТОМОМ КРЕМИЯ

Группы Si—OH на поверхности глинистых минералов по своему химическому поведению в известной мере сходны с группами Si—OH кремнийорганических соединений — силанолов.

Впервые кислые гидроксильные группы, связанные с атомом кремния, в Н-монтмориллоните удалось заместить на метокси-группы действием диазометана в эфирном растворе¹ по следующей схеме:



Полученное соединение анализировалось на содержание метокси-групп¹⁴. По данным анализа, не все гидроксильные группы глинистого минерала оказываются доступными для метилирования. Дальнейшее изучение этой реакции^{15–17} заставило отказаться от использования эфира в качестве растворителя и обратить особое внимание на тщательность высушивания образцов, так как гидролиз диазометана приводит к образованию метилового спирта:



Присутствие же метанола и эфира мешает определению метоксильных групп.

В высушенном при 300° Н-монтмориллоните только 10% способных к обмену ионов водорода реагируют с диазометаном. При продолжительном действии газообразного диазометана замещается еще 10% ионов Н⁺.

При помощи диазометана оказалось возможным частично заместить на метокси-группы гидроксильные группы силикагеля 1, 18, 19.

Работы по получению органических производных силикатов проводили главным образом с монтмориллонитом и в значительно меньшей степени с каолинитом, пирофиллитом, галлуазитом, аттапульгитом, аморфным алюмосиликатом и некоторыми другими минералами. Монтмориллонит привлек наибольшее внимание исследователей благодаря повышенному содержанию в нем поверхностно активных гидроксильных групп. Известно, что более или менее большое число трехслойевых пластинок, построенных из двух наружных кремнийкислородных тетраэдрических слоев и промежуточной алюмокислородной октаэдрической сетки, в кристалле монтмориллонита удерживается относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Монтмориллонит, таким образом, обладает слоистоплоскостной решеткой, способной к набуханию, с растянутой доступной внутренней поверхностью. Исследования проводили с монтмориллонитом в кислой (Н-монтмориллонит) и в щелочной форме (К-, Na-монтмориллониты).

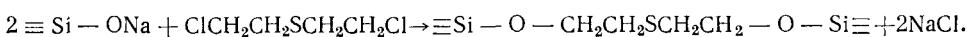
Барт и Гасмен^{20,21}, изучившие реакцию между Na- и K-монтмориллонитами и метил-, этил- и аллилиодидами, пришли к заключению, что идет реакция этерификации, отличная от щелочно-обменной реакции:



где R = CH₃, C₂H₅, CH₂ = CHCH₂, а M = K, Na

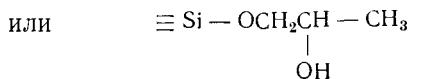
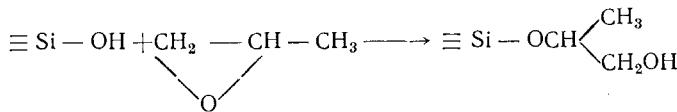
Несколько позже, повторив эти опыты, Дейль²² также получил метокси- и этоксипроизводные монтмориллонита.

Аналогичным образом протекает реакция между Na-монтмориллонитом и ди-(β-хлорэтил-)сульфидом (ипритом)^{22,23}. Молекула иприта является бифункциональной и может реагировать с образованием иmono- и диефира:



Реакцию с ипритом проводили в водной среде, она протекала легко при комнатной температуре с замещением более 80% всех кислых групп. Аллоксипроизводные такого типа довольно устойчивы к действию воды. Разбавленная же щелочь вызывает быстрый гидролиз, в результате которого образуется исходный Na-монтмориллонит.

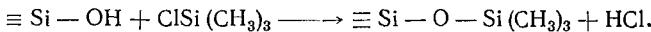
Аллоксипроизводные глинистых минералов тем стабильнее к действию гидролизующих агентов, чем больше величина органического радикала, входящего в его состав. Относительно стойким к действию воды оказался оксипропиловый эфир монтмориллонита, полученный действием окиси пропилена на водную суспензию Н-монтмориллонита²³.



Реакция протекала при комнатной температуре. Максимальный выход достигал 89%.

Практическая значимость реакций глинистых минералов с ипритом и с окисью пропилена совершенно очевидна. Первая из них иллюстрирует возможность использования глинистых минералов для дезактивации ядовитых веществ. Реакция же с окисью пропилена рекомендуется для стерилизации глинистых и перегнойных почв.

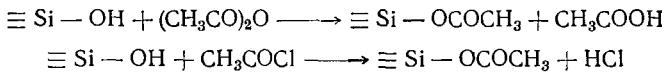
Несомненный практический интерес представляет и реакция глинистых минералов с алкилхлорсиланами⁴:



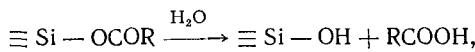
К сожалению, полученные гидрофобные препараты не были в достаточной мере охарактеризованы.

Большое сходство в химическом отношении групп Si—OH силанолов и групп Si—OH силикатов со слоистой структурой проявилось при исследовании реакции ацилирования. В качестве ацилирующих агентов были использованы уксусный ангидрид и хлористый ацетил, которые применялись и для получения ацилоксисиланов из силанолов²⁴⁻²⁶.

Нагреванием Н-монтмориллонита с хлористым ацетилом и уксусным ангидридом OH-группы монтмориллонита были замещены на ацетоксигруппы^{27, 28}:

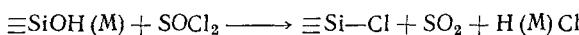


Уксусный ангидрид, как показали эти исследования, ацетилирует монтмориллонит в значительно большей степени, чем хлористый ацетил. Спенсер и Гизекинг²⁸ объясняют это тем, что реакция с уксусным ангидридом протекает при более высокой температуре, которая достигается при кипячении. Очевидно, так же, как хлористый ацетил, в реакции с Н-монтмориллонитом ведет себя и хлористый бензоил. Однако исследователь, проводивший эту реакцию²⁹, не учел возможности гидролиза ацилоксипроизводных монтмориллонита и конечные продукты реакции обрабатывал 80%-ным этиловым спиртом. Ацетилированный монтмориллонит представляет собой гидрофобный порошок, который адсорбирует органические жидкости в большей степени, чем Н-монтмориллонит²⁸. В результате гидролиза ацилоксипроизводного получается продукт, который имеет гидрофильные свойства исходного Н-монтмориллонита:



где R = CH₃, C₆H₅.

Наиболее систематические работы по синтезу и исследованию органических производных слоистых силикатов были проведены Дейлем с сотрудниками^{23, 30-34}. Исходным материалом для этих исследований служил бентонит из Вайоминга, представлявший собой почти чистый монтмориллонит. Действием хлористого тионила на Na- и H-монтмориллониты, как показали эти работы, можно заместить на хлор гидроксильные группы, связанные с атомом кремния:



Предварительными исследованиями было установлено, что гиббсит Al₂O₃·H₂O с хлористым тионилом не реагирует³⁰, т. е. связанные с алюминием OH-группы глинистых минералов в этих условиях на хлор не замещаются.

Создание в слоистых силикатах реакционноспособной связи Si—Cl открыло широкие возможности для синтеза представителей органических производных самых различных классов. По своему химическому поведению связь Si—Cl в хлорпроизводных слоистых силикатов очень сходна со связью Si—Cl в хлорсиланах. Монтмориллонит-хлорид, так же как хлорсиланы, легко гидролизуется водой²³. Взаимодействием хлорпроизводного монтмориллонита со спиртами (метанолом, этиалом, пропанолом, бутанолом, фенолом, D-глюкозой) получен ряд аллоксипроизводных. В этих реакциях замещается более 80% кислых групп монтмориллонита^{23, 30}:



Взаимодействием монтмориллонит-хлорида с этилендиамином получено аминопроизводное²³:

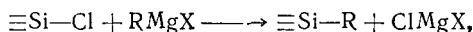


Таким же образом может реагировать и вторая амино-группа этилендиамина, давая диаминопроизводные монтмориллонита:



Особый интерес представляет реакция монтмориллонит-хлорида с магний- и литийорганическими соединениями, которая приводит к образованию органических производных со стойкой по отношению к гидролизующим агентам связью Si—C.

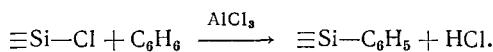
Действием этилмагнийхлорида и фенилмагнийбромида или фениллития на монтмориллонит-хлорид были получены этил- и соответственно фенил-монтмориллониты^{28, 30}:



где R = C₂H₅—, C₆H₅—; X = Cl, Br.

Реакция между метилмагнийгалогенидами и Н-монтмориллонитом может быть использована, в частности, для определения активного водорода по методу Церевитинова³⁰.

Фенил-монтмориллонит был получен также по Фриделю — Крафтсу взаимодействием монтмориллонит-хлорида с бензолом в присутствии хлористого алюминия^{30, 33}:



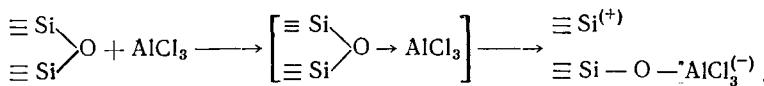
При проведении этой реакции достигается очень высокая степень замещения, что является результатом суммарного протекания двух процессов — реакции по связи Si—Cl и расщепления связей Si—O—Si под действием хлористого алюминия.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ В МЕСТАХ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ Si—O—Si, Si—O—Al

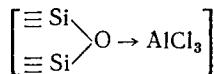
Известно небольшое число работ по органическим производным слоистых силикатов, получение которых сопровождается присоединением органических радикалов в местах разрыва связей Si—O—Si и Si—O—Al.

Так, выше упоминалось, что реакция между монтмориллонит-хлоридом и бензолом в присутствии хлористого алюминия протекает с

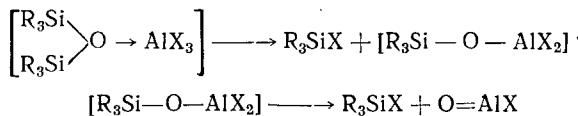
разрывом связи Si—O—Si. Дейль и Габер³⁰ выражают этот процесс следующей схемой:



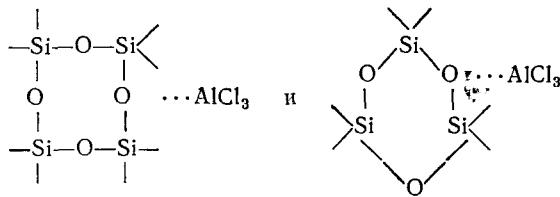
О возможности образования промежуточного комплекса



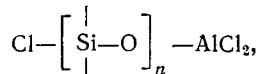
сообщили также Воронков, Долгов и Дмитриева³⁵, которые исследовали реакцию расщепления гексаалкилдисилоксанов галогенидами алюминия, приводящую к образованию галогенсиланов:



Недавно было показано, что хлористый алюминий может координированно присоединяться к атому кислорода, входящему в состав циклических диалкилполисилоксанов³⁶. Образующиеся комплексные соединения

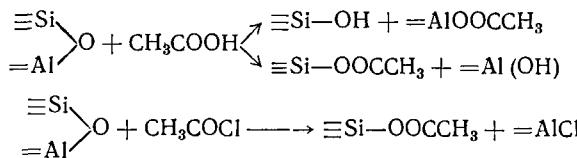


при последующем раскрытии циклов дают хлорсодержащие алюмоксиполисилоксаны



где $n=3,4$.

Использование таких методов исследования как инфракрасная спектроскопия³⁶ и дифференциальный термический анализ для изучения конечных продуктов реакции ацилирования аморфного алюмосиликата при помощи хлористого ацетила и уксусного ангидрида позволило установить, что наряду с обычным замещением гидроксильных групп ацилокси-группами на поверхности алюмосиликата происходит разрыв связи Si—O—Al^{37,38}. Конечные продукты реакции взаимодействия с уксусной кислотой оказались отличными от продуктов реакции с хлористым ацетилом:

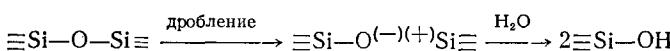


Дозированный водный гидролиз продуктов реакции ацилирования также подтверждает правильность предложенного механизма, учитывавшего разрыв связи Si—O—Al³⁷.

Было высказано предположение, что так же как хлористый алюминий ведет себя и хлористый тионил в реакциях с силикатами со слоистой структурой, вызывая разрыв силоксановых и алюмосилоксановых связей³⁹.

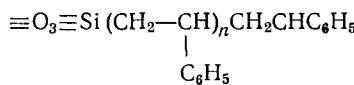
К этому же типу реакций, несомненно, следует отнести и получение органических производных методами, используемыми механохимией.

Вейль⁴⁰ предположил, что механический разрыв связи Si—O—Si приводит к образованию поверхностно активных, несущих электрические заряды, участков, которые легко реагируют с водой:



Такая свежеобразованная поверхность способна реагировать и с другими соединениями, используемыми в качестве среды при размалывании. Патентное сообщение⁴¹ описывало дробление силикагеля и кварца в присутствии алkenов и, в частности, стирола, в результате которого образовывалась стабильная связь Si—C. Более детальное исследование этих процессов было проведено только с кремнеземом^{42, 43}. При дроблении кремнезема в атмосфере гелия было показано, что образовавшиеся в результате разрыва связи Si—O—Si активные участки имели период жизни до 260 часов.

Со стиролом, как показали эти исследования⁴³, получается соединение $\equiv \text{O}_3 \equiv \text{Si}—\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, которое способно реагировать со стиролом и дальше с образованием полимерного продукта:

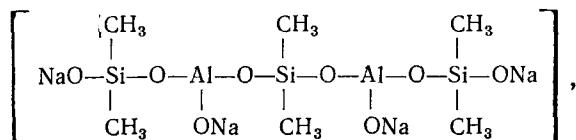


В последующих экспериментах число применяющихся органических реагентов было значительно увеличено. Дробление кремнезема производилось в метаноле, бутаноле, бензole, эфире, 2-метил-5-винилпиридине. В условиях дробления происходило значительное повышение температуры, достигавшее местами в течение короткого времени 1000°. Бенсон и Кастр⁴³ предположили, что при дроблении протекает термоионный процесс.

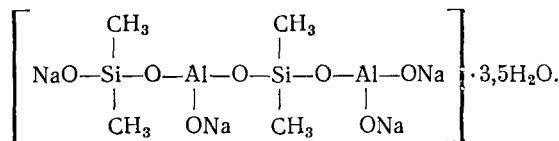
Механический метод получения производных со стабильными негидролизующимися связями, несомненно, найдет широкое применение как для синтеза органических производных силикатов, так и для получения технически ценных продуктов на их основе.

4. СИНТЕЗ ИСКУССТВЕННЫХ СИЛИКАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

Кречков с сотрудниками^{44–48} сообщили о получении органоалюмосиликатов из алкилаллоксисилиланов и водных щелочных растворов алюминатов⁴⁴. В зависимости от молярных отношений Al:Si в исходной смеси образуются различные продукты. При отношении Al:Si=1:1 получался продукт, отвечающий формуле:

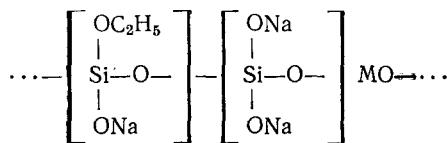


а при отношении $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 1$



Авторы полагают, что на основании данных рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов полученные продукты можно считать органогидроалюмо- и органоалюмосиликатами, близкими по своей структуре к гидроалюмо- и алюмосиликатам щелочных металлов типа каолинита, альбита, анортоклаза.

Органические производные со связью $\text{Si}—\text{O}—\text{C}$ образовывались при реакциях тетрааллоксисиланов с некоторыми гидрокисолями металлов, в частности с гидратами окиси кальция и алюминия. Эти производные при микроскопических исследованиях показывали известное сходство с гидросиликатами кальция и алюминия — пирофиллитом и окенитом^{45, 46}. Несколько позже Кречков, Мышляева и Хананашвили⁴⁴ сообщили, что при реакциях тетраэтоксисилана с водными щелочными растворами станнатов и пломбатов образуется продукт общего вида



Алкилаллоксисиланы образовывали с ацетатами калия, магния, цинка, кальция и др. в спиртовых растворах соответствующие органосиликаты^{47, 48}. Свойства получавшихся при этом продуктов существенно изменялись при увеличении числа и изменении характера алкильных радикалов в исходном алкилаллоксисилане. Реакции с диалкилдиаллоксисиланами обычно приводили к образованию смолообразных, пленкообразующих соединений с физическими свойствами, близкими к свойствам полимерных кремнийорганических соединений.

Метод синтеза искусственных силикатов, предложенный Кречковым с сотрудниками, представляет большой интерес, так как точное доказательство структуры получающихся при этом соединений явилось бы прямым доказательством возможности существования связи ковалентного характера в системе минерал — органический радикал.

* * *

Основная трудность, с которой приходится сталкиваться исследователям, работающим в области химии органических производных силикатов, — это выраженная способность силикатов со слоистой структурой к адсорбции и обменным реакциям. Многие неионные органические молекулы являются диполями. Глинистые минералы, которые тоже полярины, находясь в контакте с жидкостями, растворами или суспензиями, содержащими полярные вещества, притягивают разнозаряженные центры окружающих полярных частиц. Встречаются стабильные ассоциации и с молекулами, не имеющими диполей, например, за счет образования водородной связи между алифатическими цепями и кислородом на поверхности глинистых частиц. Исследование процессов десорбции⁴⁹ показало, что эти процессы очень сложны и протекают по разному, в зависимости от характера минералов и адсорбированных

продуктов. В большинстве случаев полная десорбция достигается с большим трудом, а иногда не удается полностью удалить остатки адсорбированных органических соединений даже при 200—300°. При более же низких температурах адсорбированные продукты могут оставаться в пустотах минерала от 2 до 10 месяцев.

Кроме того, глинистые минералы чрезвычайно легко удерживают на поверхности и между слоями молекулы воды. Удалить эту воду и получить минерал в совершенно сухом виде очень трудно. Все это в значительной степени осложняет исследование органических производных силикатов, а присутствие воды недопустимо при синтезе гидролизующихся производных, таких, как алкокси-, ацилокси- или галогенопроизводные.

Известно также, что нескомпенсированные заряды в глинистых минералах чаще всего уравновешиваются адсорбированными катионами, которые размещаются главным образом на базальной спайной поверхности. Эти адсорбированные катионы могут замещаться органическими катионами, например ионами аммония, в которых один или несколько ионов водорода замещены на органические группы. На явлениях адсорбции и ионных (обменных) реакциях основывают свои возражения те исследователи, которые отрицают возможность образования органических производных глинистых минералов^{50, 51}. Однако некоторые из них считают, что группы Si—OH могут присутствовать на поверхности глинистого минерала⁵¹.

Следует учесть то обстоятельство, что Гринленд, Рассел, Броун и др.^{50, 51} работали главным образом с легко гидролизующимися органическими производными слоистых силикатов (галогено-, ацилокси- и алкоксипроизводные). Адсорбция продуктов гидролиза могла, в какой-то мере, иметь место, если исходный минерал и аппаратура, в которой проводился синтез, были недостаточно сухими или если не все меры были приняты, чтобы избежать контакта реагирующих компонентов и продуктов реакции с влагой воздуха. Но полной аналогии в поведении продуктов, адсорбированных на исходном и на модифицированных глинистых минералах, очевидно, в условиях десорбции ожидать нельзя. Это подтверждается результатами работ, проведенных группой советских исследователей, изучавших адсорбционные свойства модифицированных силикагелей^{18, 19, 52–55}.

Существование органических производных слоистых силикатов и особенно производных со стойкой по отношению к гидролизующим агентам связью Si—C убедительно подтверждается данными дифференциального термического анализа^{38, 56, 62}, инфракрасной спектроскопии^{32, 38, 63}, рентгеноструктурного анализа²⁸.

В последнее время в Институте химии силикатов АН СССР предприняты исследования^{59, 61} по получению органических производных некоторых силикатов со слоистой структурой. Для опытов использовался образец китайского каолина, который по своему химическому составу представляет почти чистый каолинит. Выбор этого минерала был обусловлен прежде всего тем, что каолинит не вступает в реакции ионного обмена с органическими ионами⁵⁷. Вследствие низкой емкости катионного обмена количество сорбируемых им органических катионов очень невелико. Органические молекулы между элементарными слоями каолинита не проникают, и адсорбция имеет место только около краев и на внешней поверхности минерала⁵⁸. Это, в известной мере, позволило избежать трудностей, связанных с необходимостью установления различий между явлениями адсорбции и обменными реакциями, с одной стороны, и реакцией, приводящей к образованию органического производного — с другой.

Дробление каолина при помощи ультразвука производилось в среде таких органических соединений как дифенил, дифенилметан и в алкилполисилоксановых жидкостях. Во всех случаях образовывались органические производные каолина, представлявшие собой гидрофобные порошки, содержащие 0,1—0,3 вес.% углерода. Органические остатки, которые, очевидно, в виде алкил-, алcoxси- и силокси-групп ковалентно связывались с частицами минерала, не удалялись при многократной экстракции органическими растворителями.

Для полученных органических производных каолина были сняты кривые дифференциального термического анализа, позволившие установить присутствие экзотермических пиков, обусловленных протеканием реакций горения органических составных частей производного каолина при температурах порядка 450—650° (в зависимости от характера органических групп)⁵⁶. Исходный каолин в этом температурном интервале экзотермического эффекта не проявляет⁶⁰.

Тот факт, что дробление силикатов со слоистой структурой сопровождается разрывом связи Si—O—Si, подтверждается результатами наших исследований, выполненных с хризотил-асбестом. Измельчение при помощи ультразвука хризотил-асбеста Баженовского месторождения в водной среде приводит к увеличению числа гидроксильных групп, связанных с атомом кремния⁶¹. Определение подвижного атома водорода, входящего в состав группы Si—OH, проводили по методу Церевитинова в микромодификации Терентьева⁶⁴. Методика этого анализа позволила определять подвижный водород в пересчете на гидроксильную группу с достаточно хорошей воспроизводимостью⁶¹.

Можно полагать, что органические производные минеральных полимеров благодаря своим ценным физико-химическим свойствам (гидрофобности, избирательной адсорбции и др.) в ближайшем будущем найдут широкое применение в практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Berger, Chem. Weekbl., **38**, 42 (1941).
2. C. E. Marshall, Ztschr. kristall., **A 91**, 433 (1935).
3. J. B. Van der Meulen, Rev. trav. chim. Pays-Bas, **54**, 107 (1935).
4. H. Deuel, Ber. Deutsch. ker. Gesell., **31**, 1 (1954).
5. C. H. Edelman, J. C. L. Favejee, Ztschr. kristall., **102**, 417 (1940).
6. М. Соппел, Am. Min., **35**, 166 (1950).
7. Э. Тило, Г. Функ, Е. М. Вихман, Физическая химия силикатов. Сб. статей, ИЛ, М., 1956, стр. 5.
8. H. Scheier, Ztschr. anorg. allg. Chem., **314**, 298 (1962).
9. H. Funk, H. Stade, Там же, **315**, 79 (1962).
10. Я. И. Рыскин, Оптика и спектроск., **7**, 278 (1959).
11. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Н. А. Торопов, Ж. неорг. химии, **5**, 2727 (1960).
12. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Оптика и спектроск., **8**, 606 (1960).
13. Я. И. Рыскин, Там же, **12**, 518 (1962).
14. F. Vieböck, C. Vrechger, Ber., **63**, 2818 (1930).
15. L. M. Vivaldi, S. B. Hendricks, An. Edafol. Fisiol. Veg. (Madrid) **2**, 601 (1952).
16. J. J. Fripiat, M. C. Gastuche, C. R. Van Compernolle, V^e congrés. Int. Sc. du Soc. Leopoldville, II, 401 (1954).
17. J. J. Fripiat, Ekkla, Pedologie, **7**, 51 (1957).
18. К. Д. Щербакова, К. И. Словецкая, ДАН, **111**, 855 (1956).
19. В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфайн, Н. С. Кругликова, И. Е. Неймарк, Укр. хим. ж., **27**, 190 (1961).
20. R. Bart, S. Gusman, S. B. Thesis Massachusetts, Inst. of Technol., Cambridge, 1946.
21. R. Bart, S. Gusman, Colloid Chem., **7**, 431 (1950).
22. H. Deuel, Kolloid Ztschr., **124**, 164 (1951).

23. H. Deuel, G. Huber, R. Iberg, *Helv. chim. acta*, **33**, 1229 (1950).
 24. A. Ladenburg, *Ber.*, **40**, 2274 (1907).
 25. G. Martin, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **95**, 302 (1919).
 26. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2282 (1946).
 27. J. E. Giesecking, *Advances in agronomy*, **1**, 159 (1949).
 28. W. F. Spencer, J. E. Giesecking, *J. Phys. Chem.*, **56**, 751 (1952).
 29. W. H. Slabaugh, Там же, **56**, 748 (1952).
 30. H. Deuel, G. Huber, *Helv. chim. acta*, **34**, 1697 (1951).
 31. H. Deuel, *Kolloid Ztschr.*, **124**, 164 (1951).
 32. H. Deuel, G. Huber, H. H. Günthard, *Helv. chim. acta*, **35**, 1799 (1952).
 33. H. Deuel, R. Iberg, Там же, **36**, 808 (1953).
 34. H. Deuel, *Ber. Deutsch. Ker. Gesell.*, **31**, 1 (1954).
 35. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Н. А. Дмитриева, *ДАН*, **84**, 959 (1952).
 36. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Богданова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1261.
 37. J. Uytterhoeven, J. J. Fripiat, L. Dockx, *C. r. de l'Academie Royale de Belgique*, 5-e serie, **45**, 611 (1959).
 38. J. Uytterhoeven, *Silicates industriels*, **25**, 403 (1960).
 39. J. Wartman, H. Deuel, *Helv. chim. acta*, **42**, 1166 (1959).
 40. W. A. Weyl, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **32**, 367 (1949); *Trans. Soc. Glass Technol.*, **32**, 247 (1948).
 41. L. M. Aggett, M. F. Bechtold, R. E. Benson, *Am. пат.* 2728732 (1955); *C. A.*, **50**, 5950 (1956).
 42. H. Deuel, *Helv. chim. acta*, **39**, 1586 (1956).
 43. R. E. Benson, J. E. Castle, *J. Phys. Chem.*, **62**, 840 (1958).
 44. А. П. Кречков, Л. В. Мышляева, А. М. Хананашвили, *Труды МХТИ им. Менделеева*, **24**, 333 (1957).
 45. А. П. Кречков, Л. В. Мышляева, Там же, **13**, 38 (1948).
 46. А. П. Кречков, А. Н. Чивикова, Г. Д. Нессонова, В. А. Матвеев, М. Л. Дарашкевич, Там же, **17**, 15 (1952).
 47. А. П. Кречков, А. Н. Чивикова, *ЖПХ*, **27**, 1128 (1954).
 48. А. П. Кречков, М. Л. Дарашкевич, *Труды МХТИ им. Менделеева*, **24**, 327 (1957).
 49. R. Glaeser, *C. r.*, **232**, 1496 (1951).
 50. G. Brown, R. Green-Kelly, K. Norrish, *Nature*, **169**, 756 (1952).
 51. D. J. Greenland, E. W. Russell, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1300 (1955).
 52. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Л. Королев, К. Д. Щербакова, *ДАН*, **124**, 617 (1959).
 53. Р. Ю. Шейнфайн, И. Е. Неймарк, *Труды научно-техн. конф. по вопросам структуры и свойств сорбентов*, Госхимиздат, 1959, стр. 136.
 54. И. Е. Неймарк, И. Б. Слинякова, *Укр. хім. ж.*, **27**, 196 (1961).
 55. И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк, *Коллоид. ж.*, **24**, 220 (1962).
 56. H. Deuel, R. Iberg, *Helv. chim. Acta*, **36**, 808 (1953).
 57. R. E. Grim, W. H. Allaway, F. L. Cuthbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 137 (1947).
 58. F. W. Bradley, Там же, **67**, 975 (1945).
 59. Э. В. Кухарская, Ю. И. Скорик, Н. Г. Бойко, *ДАН*, **147**, 350 (1963).
 60. Фу Су-жень. Кандид. дисс., Ин-т химии силикатов АН СССР, Ленинград, 1961.
 61. Ю. И. Скорик, А. Д. Федосеев, Э. В. Кухарская, К. Г. Гилева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 932.
 62. J. J. Fripiat, J. Uytterhoeven, U. Schobinger, H. Deuel, *Helv. chim. Acta*, **43**, 176 (1960).
 63. R. Gentili, H. Deuel, Там же, **40**, 106 (1957).
 64. А. П. Терентьев, А. И. Киреева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 172.

Институт химии силикатов
АН СССР