

УДК 546.623'33

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРУКТУРЫ И ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Н. И. Ерёмин, Ю. А. Волохов и В. Е. Мионов

В обзоре систематизированы и проанализированы наиболее важные литературные данные о составе и структуре алюминат-ионов в растворах различной концентрации и рН. Обсуждены взгляды некоторых авторов на типы взаимодействий, происходящих в алюминатных растворах. Достоверность различных гипотез и моделей одно- и многоядерных алюминат-ионов рассмотрена с позиции сравнения результатов исследований, полученных за последнее время с помощью различных физико-химических методов.

Библиография — 154 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

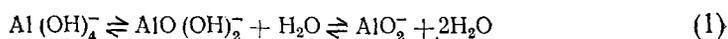
I. Введение	224
II. Результаты спектроскопических методов исследования	225
III. Электрохимические исследования	233
IV. О существовании одно- и многоядерных алюминат-ионов в сильно-щелочных растворах	237
V. Термодинамические свойства	241
VI. Кинетические сведения о поведении системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	245

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о строении алюминатных растворов составляет одну из важнейших проблем химии алюминия и теории производства глинозема щелочными способами^{1, 2}. До недавних пор не было единого мнения даже о том, являются ли эти растворы коллоидными³⁻¹⁴ или истинными¹⁵⁻²⁵. Отсутствие единого взгляда на природу и строение алюминатных растворов вызвано сложностью их поведения и противоречивостью многочисленных опытных данных. Тем не менее накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал указывает на то, что наиболее достоверные опытные данные убедительно согласуются с ионной природой алюминатных растворов^{1, 2, 19-25}.

Однако до сих пор окончательно не решен вопрос о составе и структуре алюминат-ионов в растворах с разными концентрациями и значениями рН. И как следствие остается неясным различие в структуре ненасыщенных и пересыщенных алюминатных растворов, а также механизм их разложения^{1, 2, 19-23, 26-28}.

Сейчас считается практически доказанным тот факт, что в алюминатных растворах, по крайней мере в ненасыщенных и с высоким значением рН, доминируют однозарядные алюминат-ионы^{22-26, 29-32}, хотя мнения относительно их структуры различны. Состав таких ионов, судя по литературным данным, чаще всего выражается следующими формулами: AlO_2^- ^{22, 29-31, 33-41}, $\text{AlO}(\text{OH})^-$ ^{22, 29-30, 33}, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ^{22, 24-26, 29-31, 33, 42-65} или $\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$ ^{19, 51, 66}. В работах^{22, 29, 30, 33} указано на возможность существования в алюминатных растворах первых трех типов моноалюминат-ионов в виде однозарядных анионов различной степени гидратации:



причем это равновесие сдвигается вправо с ростом температуры и концентрации.

Образование в алюминатных растворах измеримых количеств ионов типа $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, формулы которых приводятся почти во всех учебниках и монографиях, описывающих химию алюминия, не подтверждается большинством опытных данных^{23, 24}.

Литературные сведения о наличии и об области существования многоядерных анионных гидроксокомплексов алюминия в щелочных растворах малочисленны и к тому же противоречивы^{22, 25, 28, 31, 32}. Однако такие сведения представляют определенный интерес как для понимания поведения метастабильных алюминатных растворов, так и для выяснения более общей проблемы, касающейся механизма многоядерного комплексообразования в растворах^{67, 68}. Кроме того, от решения вопроса о структуре алюминат-ионов и явлениях, происходящих в пересыщенных растворах, во многом будет зависеть возможность управления процессом получения глинозема.

Предметом настоящего обзора является рассмотрение и критическое обсуждение сделанных за недавнее время наиболее важных исследований, которые могут послужить основой для дальнейшего развития взглядов на структуру и поведение алюминатных растворов.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения вопроса о составе и структуре алюминат-ионов был использован довольно широкий комплекс спектроскопических методов: спектры комбинационного рассеяния (СКР)^{31, 39-41, 52, 62, 63}, инфракрасные спектры (ИКС)^{33, 63, 69, 70}, УФ-спектры^{28, 32, 53, 57-58, 66}, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)^{30, 51, 60-61, 63, 71, 72}, а также рентгеновская^{73, 74} и ультразвуковая спектроскопия^{71, 75}.

Впервые результаты изучения СКР алюминатных растворов были опубликованы в 1952 г.⁵². В СКР разбавленных алюминатных растворов были обнаружены две линии: одна — при 310 см^{-1} , а другая — при 615 см^{-1} с относительными интенсивностями 1 : 5. О поляризации измеренных линий в работе не сообщается. На основе таких данных был сделан вывод о T_d -модели иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, хотя рассчитанная авторами линия $\nu_3(\text{F}_2)$ при 720 см^{-1} экспериментально обнаружена не была. По мнению авторов, интенсивность линии слишком мала, чтобы ее можно было зафиксировать. Дополнительное подтверждение тетраэдрической конфигурации получено на основе соответствия силовых констант, рассчитанных по методу Герцберга с использованием T_d -модели⁷⁶ и по уравнению Горди⁷⁷, выражающему зависимость между силовыми постоянными и электроотрицательностями для тетраэдрических молекул. Следует отметить, что ни T_d , ни O_h -симметрия алюминат-иона не согласуется полностью с наблюдаемыми в работе⁵² спектрами, так как в первом случае должны обнаруживаться четыре (две с близкими энергиями), а во втором — три активных в СКР (нормальных) колебания^{52, 78}. Кроме того выводы, сделанные на основе СКР, должны, по возможности, подтверждаться ИК-спектрами.

Ланаспез и Эйрауд⁶² подтвердили вывод работы⁵², хотя обнаружили в СКР алюминатных растворов только одну линию ν_1 , при 615 см^{-1} , причем в работе⁶² сведений о поляризации этой линии нет.

ТАБЛИЦА 1

КР- и ИК-спектры 4 М алюминатных растворов по данным работы³⁹

рН	$\nu, \text{см}^{-1}$		Деполаризационное отношение	Ширина линии $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Симметрия и активность колебаний в СКР или ИКС
	опыт.	рассч.			
10,2	830	910	0	25	ν_1 (A_{1g} СКР) ν_2 (E_g СКР) ν_3 (F_{1u} ИКС) ν_4 (F_{1u} ИКС) ν_5 (F_{2g} СКР) ν_6 (F_{2u} ИКС неакт.)
	625	—	6/7	40	
	1240	1209	—	35	
	—	606	—	—	
	540	—	6/7	30	
	—	—	—	—	
13	628	—	0	35	ν_1 (A_1 СКР)

Новые исследования^{31, 39-41, 63} СКР алюминатных растворов были проведены в широком диапазоне рН и концентраций с использованием гелий-неоновых лазерных источников возбуждения. Только работа⁶³ частично согласуется с упомянутыми исследованиями^{52, 62}. В одной из работ³⁹ показано, что при $\text{pH} \geq 13$ в СКР обнаружена только одна линия при 628 см^{-1} с деполаризационным отношением, близким к нулю.

ТАБЛИЦА 2

СКР 3 М алюминатных растворов в зависимости от времени их приготовления⁴⁰

Время, час.	рН	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^*
0,5	8,30	530	45
		825	20
		620	12
8,0	8,46	530	43
		825	18
		620	17
30	9,50	530	41
		825	12
		620	29
50	10,0	530	40
		825	10
		620	35
60	10,0	530	40
		825	10
		620	34

* Интенсивности даны по отношению к интенсивности линии при 630 см^{-1} , принятой за 100, для растворов с рН 13,0.

При более низких рН найдены три линии при 540, 625 и 830 см^{-1} , причем последняя поляризована. Эти факты (в пределах точности измерений) подтверждены в работе^{40, 41}, где полосы найдены при 530, 620, 630 и 825 см^{-1} . Некоторые опытные данные и ожидаемые колебания для наиболее вероятных ионов различной симметрии с учетом правил отбора и поляризации линий приведены в табл. 1—4 и на рис. 1.

Материал табл. 2 указывает на спонтанное изменение интенсивности в СКР и на увеличение рН со временем, если рН растворов ниже 12,5—13,0. При этом повышение щелочности раствора, судя по данным табл. 2, 3 и рис. 1, сопровождалось уменьшением интенсивности полос при 530 и 825 см^{-1} , но ростом этого параметра при 620 см^{-1} . Из данных табл. 4 видно, что в области рН $8,3 \div 13$ из всех перечисленных моделей наличие трех линий в СКР не удовлетворяет ион AlO_2^- с симметрией $D_{\infty h}$. Так как ни одна из линий, полученных в СКР, не обнаружена, что алюминат-ион обладает центром симметрии^{76, 79}. Следовательно, наличие анионов $\text{AlO}_2^- (\text{C}_{2v})$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{T}_d)$ в растворах с $\text{pH} \leq 13$ не подтверждается экспериментом.

Существование алюминат-ионов с симметрией O_h в слабощелочных растворах не опровергается спектрами, но не подтверждается подавляющим большинством экспериментальных данных^{23, 24}.

Итак, сопоставление полученных результатов^{31, 39-41} с данными табл. 4 приводит авторов к выводу, что в растворах с $pH \leq 13$ присутствуют либо ионы $Al(OH)_4^-$ с симметрией D_{4h} , либо полимерные ассоциаты, для которых фактор линейной группы изоморфен с точечной группой $D_{2h}(XY_4Z_2)$ или $D_{4h}(XY_4Z_2)$. В последнем случае колебания должны быть такими же, как в октаэдрической молекуле $Al(OH)_6^{3-}$ (O_h), если пере-

ТАБЛИЦА 3

СКР 3 M алюминатных растворов⁴⁰

pH	J_{530}	Ширина линий, $\Delta\nu$, cm^{-1}	J_{620}	Ширина линий, $\Delta\nu$, cm^{-1}	J_{630}	Ширина линий, $\Delta\nu$, cm^{-1}	J_{825}	Ширина линий, $\Delta\nu$, cm^{-1}
10,05	35	30	20	45	—	—	20	26
10,52	33	—	24	—	—	—	20	—
10,74	32	—	30	—	—	—	19	—
11,03	31	30	35	90	—	—	18	35
11,21	29	—	40	—	—	—	17	—
11,50	28	—	46	—	—	—	16	—
11,75	27	—	50	—	50	—	14	—
12,02	26	25	60	80	60	80	—	—
12,23	22	—	66	—	66	—	12	48
12,49	18	—	—	—	74	—	9	—
12,71	8	—	—	—	82	—	6	—
12,98	0	—	—	—	99	—	0	—
13,90	0	—	—	—	100	65	0	—

ход от октаэдра в полимер не является причиной расщепления вырожденных колебаний или если влияние растворителя маскирует это расщепление.

Присутствие плоского полимера $D_{4h}(XY_4Z_2)$ в алюминатных растворах маловероятно. Следовательно, опытные данные наиболее полно соответствуют модели $Al(OH)_4^-$ с симметрией D_{4h} или октаэдрической полимерной структуре $[Al(OH)_4]_n(OH)_2^{(n+2)-}$ с симметрией D_{2h} . Однако явления старения алюминатных растворов, сопровождающиеся длительным изменением pH во времени^{30, 31, 43, 49}, а также данные электрохимических измерений Пламба с сотр.⁷⁸ довольно убедительно указывают на существование в слабощелочных алюминатных растворах ($pH \leq 13$) полимерных алюминат-ионов.

В области $pH \geq 13$ требованию одной и притом поляризованной линии при $630 cm^{-1}$ удовлетворяет лишь структура иона AlO_2^- с симметрией $D_{\infty h}$ (табл. 1, 4, рис. 1). Такое положение подтверждается отсутствием изменений в спектрах дейтерированных алюминатных растворов с $pH \geq 13$ (рис. 1) и указывает на то, что в данной системе практически нет протонов, присоединенных к алюминию через кислород. Смещение полос в СКР в низкочастотную область для дейтерированных растворов с $pH \leq 13$ (рис. 1) позволяет авторам^{31, 39-44} считать, что лигандами Al в таких условиях являются гидроксил-ионы.

Полученные в работе⁴¹ СКР водных растворов алюмината калия заметно не отличались от спектров растворов алюмината натрия. Отсутствие влияния замены катионов натрия и калия на СКР алюминатных растворов может быть объяснено наличием только внешнего взаимодействия⁸⁰ ионов AlO_2^- и $[Al(OH)_4]_n(OH)_2^{(n+2)-}$ с ка-

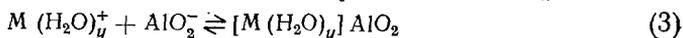
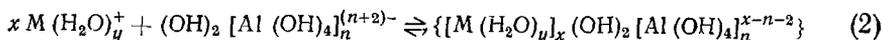
ТАБЛИЦА 4

Симметрия и данные о спектрах в соответствии с правилами отбора для структур, подобных алюминатному иону^{81,89}

Химическая формула	Точечная группа	Колебания активные в ИК-спектре	Колебания активные в СКР	Неактивные колебания
AlO_2^-	C_{2v}	$\nu_1 (A_1)$ $\nu_2 (A_1)$ $\nu_3 (B_2)$	$\nu_1 (A_1)$ $\nu_2 (A_1)$ $\nu_3 (B_2)$	
	$D_{\infty h}$	$\nu_1 (E_{1u})$ $\nu_3 (A_{1u})$	$\nu_1 (A_{1g})$	
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	T_d	$\nu_3 (F_2)$ $\nu_4 (F_2)$	$\nu_1 (A_1)$ 615 см^{-1*} $\nu_2 (E)$ 310 см^{-1} $\nu_3 (F_2)$ 720 см^{-1} $\nu_4 (F_2)$ 300 см^{-1}	
	D_{4h}	$\nu_4 (A_{2u})$ $\nu_6 (E_u)$ $\nu_7 (E_u)$	$\nu_1 (A_{1g})$ $\nu_2 (B_{1g})$ $\nu_3 (B_{2g})$	$\nu_5 (B_{2u})$
$\text{Al}(\text{OH})_3^{3-}$ (XU_4Z_2)	O_h	$\nu_3 (F_{1u})$ $\nu_4 (F_{1u})$	$\nu_1 (A_{1g})$ $\nu_2 (E_g)$ $\nu_5 (F_{2g})$	$\nu_6 (F_{2u})$
	D_{4h}	$\nu_3 (A_{2u}) + \nu_3' (E_u)$ $\nu_4 (A_{2u}) + \nu_4' (E_u)$	$\nu_1 (A_{1g})$ $\nu_2 (A_{1g}) + \nu_2' (B_{1g})$ $\nu_5 (B_{2g}) + \nu_5' (E_g)$	$\nu_6 (B_{2u}) + \nu_6' (E_u)$
	D_{2h}	$\nu_3 (B_{1u})$ $\nu_3 (B_{2u})$ $\nu_3'' (B_{3u})$ $\nu_4 (B_{1u})$ $\nu_4 (B_{2u})$ $\nu_4'' (B_{3u})$	$\nu_1 (A_g)$ $\nu_2 (A_g)$ $\nu_2' (B_{1g})$ $\nu_5 (A_g)$ $\nu_5'' (B_{2g})$ $\nu_5' (B_{3g})$	$\nu_6 (A_u)$ $\nu_6' (B_{2u})$ $\nu_6'' (B_{3u})$

* Эти линии предсказаны в работе⁸².

тионами щелочных металлов. Внешнесферное комплексообразование в алюминатных растворах можно представить реакциями:



где М — катионы щелочных металлов.

Высокий заряд $[\text{Al} (\text{OH})_4]_n (\text{OH})_2^{(n+2)-}$ может приводить к ассоциации этого аниона-лиганда с несколькими катионами. Значит к рассматриваемым системам можно подходить с позиций многоядерного внешнесферного комплексообразования⁸¹, которое в концентрированных растворах, вероятно, осложнено внутрисферным взаимодействием. Это может происходить при переходе системы через границу полной сольватации⁸².

Муленар, Эванс и Маккивер⁶³ также изучали состояния алюминия в щелочных водных и дейтерированных растворах методами СКР и ИКС. Дополнительно ими были сняты спектры ЯМР ^{23}Na и ^{27}Al . Диапазон изученных концентраций составлял 0,5—6,0 г-ион Al/л. Авторы⁶³ не смогли получить растворы, содержащие заметные количества алюминия при $\text{pH} \leq 13$, аналогичные тем, которые были изучены ранее³⁹⁻⁴¹. По этой

причине сравнение результатов работ³⁹⁻⁴¹ и⁶³ можно провести только для сильнощелочных растворов.

Полученные в работе⁶³ данные о СКР и ИКС водных и дейтерированных алюминатных растворов с $\text{pH} > 13$ представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5. видно, что при концентрации алюминия ниже 1,5 г-ион/л наблюдаются четыре колебательные полосы, две из которых соответствуют активным в ИКС колебаниям (950 и 725 см^{-1}) и три —

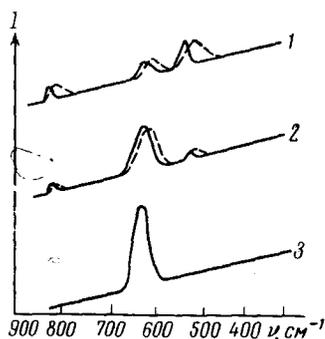


Рис. 1. СКР 3 М водных растворов алюмината натрия⁴¹: 1 — pH 10,5; 2 — pH 12,7; 3 — pH 12,9. Спектр при содержании дейтерия 80% показан пунктиром

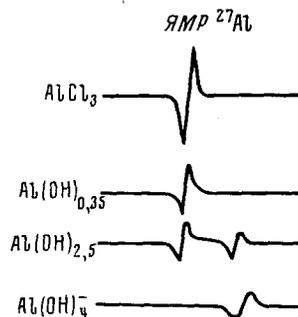


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{27}Al для растворов с различным отношением OH/Al^{51}

колебаниям, активным в СКР (725, 625, 325 см^{-1}). Однако увеличение концентрации алюминат-ионов свыше 1,5 г-ион/л приводит к появлению в спектрах новых полос при 900 см^{-1} в ИКС и 705, 540 см^{-1} в СКР. Появление дополнительных слабых линий в СКР сильнощелочных растворов, по сравнению со спектрами, полученными в работах^{39-41, 52}, авторы⁶³ объясняют тем, что они использовали более мощный источник излучения для снятия СКР. Никаких явлений старения в спектрах любого из изученных в работе⁶³ алюминатных растворов с высоким значением pH обнаружено не было.

СКР сильнощелочных алюминатных растворов с концентрацией алюминия ниже 1,5 г-ион/л, по мнению авторов⁶³, хорошо согласуются с предсказаниями Липпинкота⁵² (см. табл. 4) о тетраэдрической модели иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Данные ИКС частично подтверждают это положение. T_d -симметрия алюминат-иона, согласно данным табл. 4, требует наличия двух линий, активных в ИКС и СКР. Одна из них при 725 см^{-1} (табл. 5) удовлетворяет этому условию. Вторая широкая и слабая ИК-линия при 950 см^{-1} отсутствует в СКР. В дейтерированных растворах эта полоса не обнаружена, так как ожидаемое ее новое положение вблизи 700 см^{-1} затемняется сильной линией 745 см^{-1} . Линия в ИКС при 950 см^{-1} отнесена авторами⁶³ к деформационным колебаниям $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$. Зависимость положения линий в спектрах от изотопа растворителя (табл. 5) указывает на то, что линейный AlO_2^- , изогнутый AlO_2^- или любая сольватированная форма AlO_2^- , содержащая звено $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ как центрального структурного элемента, не содержится в заметных количествах в алюминатных растворах. ЯМР ^{27}Al подтверждают существование алюминат-иона с тетраэдрической конфигурацией.

Дополнительное доказательство того, что анион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с T_d -симметрией существует в разбавленных растворах, авторы⁶³ находят при интерпрета-

ции спектров концентрированных алюминатных растворов. Увеличение концентрации алюмината и гидроокиси натрия должно усиливать процесс образования ионных пар между $Al(OH)_4^-$ и гидратированными ионами натрия, причем этот процесс практически не должен влиять на вид спектров⁸⁰. Но такое взаимодействие может облегчить появление в растворе одноядерных $AlO(OH)_2^{2-}$ ^{29,30} или двуядерных дегидратированных ионов $Al_2O(OH)_6^{2-}$. Последний ион был найден и изучен Юханссоном⁷⁴ с помощью рентгеновской спектроскопии в кристаллическом алюминате калия. Ионы $AlO(OH)_2^-$ и $Al_2O(OH)_6^{2-}$ обладают более низкой симметрией, чем T_d -ион $Al(OH)_4^-$, а, следовательно, их наличие в концентрированных растворах может обусловить появление дополнительных линий в спектрах (табл. 5).

Мономерный, однозарядный ион $AlO(OH)_2^-$, вероятно, более удобен для интерпретации данных по давлению пара, осмотических и других свойств алюминатных растворов²³. Однако авторы⁶³ предпочли приписать результаты

ТАБЛИЦА 5

СКР и ИКС алюминатных растворов по данным работы^{63*}

Состав раствора	СКР— ν , cm^{-1}		ИКС— ν , cm^{-1}	
	в H_2O	в D_2O	в H_2O	в D_2O
1 α -ион Al/l 1 моль/л $NaOH$ (избыток)	—	—	~ 950	—
	725 ± 5 (о. сл., дп.)	745 ± 5 (о. сл., дп.)	725 ± 5 (с.)	745 ± 5 (с.)
	625 ± 2 (с. п.)	605 ± 2 (с. п.)	—	—
	325 ± 10 (о. сл., дп.)	320 ± 10 (о. сл., дп.)	—	—
	—	—	—	—
6 α -ион Al/l 2,3 моль/л $NaOH$ (избыток)	—	—	900 ± 5 (с)	895 ± 5 (с)
	705 ± 10 (п)	725 ± 10 (п)	—	—
	—	—	725 ± 5 (с)	745 ± 5 (с)
	625 ± 2 (с. п.)	605 ± 2 (с. п.)	625 ± 3 (о. сл.)	—
	540 ± 5 (п)	534 ± 5 (п)	—	—
	330 ± 10 (сл., дп.)	316 ± 10 (сл., дп.)	—	—

* с—сильная; сл.—слабая; о. сл.—очень слабая; п—поляризованная линия; дп.—деполяризованная линия.

своих опытов существованию димерного двузарядного алюминат-иона $[(HO)_3Al-O-Al(OH)_3]^{2-}$. Доказательство такой структуры основывалось только на хорошем соответствии спектров растворов (табл. 5) и спектров ИК и КР димерного иона в твердом состоянии. Сравнение спектров твердой и жидкой фазы (с учетом их разного влияния на спектры) показало, что все полосы, найденные в концентрированных растворах (табл. 5), появляются в спектрах твердого вещества. Однако дополнительные полосы в последних встречаются в областях спектров, затемненных в алюминатных растворах интенсивными полосами растворителя и мономера $Al(OH)_4^-$. Следовательно, судя по данным работы⁶³, в концентрированных алюминатных растворах сосуществуют два типа ионов: $Al(OH)_4^-$, $Al_2O(OH)_6^{2-}$ соответственно с симметрией T_d и C_s .

В работе⁶³ было сделано еще одно интересное наблюдение. Оказалось, что спектры ИК, КР, ЯМР 2 М алюминатного раствора, содержащего оба типа ионов, не изменяются при температурах до 150°. Очевидно, равновесие мало зависит от температуры или концентрация димерных анионов не столь велика, чтобы влиять заметно на спектры. Если верно первое допущение, то изменение устойчивости метастабильных алюминатных растворов в зависимости от температуры трудно связать с перестройкой структуры алюминат-ионов.

Следует отметить, что большинство концентрированных алюминатных растворов, изученных в работе⁶³, пересыщены алюминат-ионами, поэтому полученные в ней результаты и выводы можно с осторожностью применять при рассмотрении структуры ненасыщенных алюминатных растворов. К тому же пока единственным и косвенным подтверждением существования в пересыщенных (гидроалюминатом натрия) растворах полимерных ионов с одним оксо-мостиком типа Al—O—Al служит работа Ни и сотр.^{69, 70} В ИК-спектрах водных растворов они также нашли линии при 900, 740, 635 и 540 см⁻¹. Сопоставление полученных спектров со спектрами твердой соли K₂O·Al₂O₃·3H₂O, решетка которой построена из двоянных тетраэдров Al(OH)₄⁻⁶³, соединенных между собой единственным кислородным мостиком, привело авторов к выводу о наличии аналогичной структуры в растворе. Спектры КР⁷⁰ только частично согласуются с работой⁶³.

Таким образом, анализ литературных данных по колебательным спектрам алюминатных растворов указывает на то, что мономерные алюминат-ионы с T_d-симметрией существуют в растворах умеренных концентраций по алюминию при рН > 13. Вопрос о многоядерных комплексах алюминия и об областях их существования требует дополнительных исследований.

Изучение спектров ЯМР алюминатных растворов также привело многих исследователей^{51, 60, 61, 63, 71, 72, 84} к выводу о том, что алюминат-ион имеет тетраэдрическую симметрию. Большой отрицательный химический сдвиг ²⁷Al^{51, 60, 61, 63, 71} в щелочных растворах по сравнению с октаэдрически гидратированным ионом Al в кислых растворах⁸⁵⁻⁸⁸ дает основание предположить, что координационное число алюминия в алюминат-ионе меньше шести.

На рис. 2 представлен спектр ЯМР ²⁷Al в растворах с различным отношением OH/Al по данным работы⁵¹. В кислых растворах резонансные пики отнесены к ²⁷Al в группе AlO₆, а в щелочных (OH/Al ≥ 4) AlO₄. Однако, судя по спектрам, в растворах с отношением OH/Al, близким к трем, существуют как шести-, так и четырехкоординированные ионы алюминия. Этот факт подтвержден в работе⁸⁹.

По мнению О'Рейли⁶⁰, малая ширина линии квадрупольного ядра в алюминатных растворах указывает на высокую симметрию поля вокруг ядер алюминия. Такой высокой симметрией должен обладать ион Al(OH)₄⁻. Для иона AlO₂⁻ наблюдалась бы широкая линия.

Используя метод ЯМР ¹H и ²³Na для изучения алюминатных растворов с концентрацией Na₂O до 24%, Мальцев, Малинин и Машовец^{30, 90} обнаружили взаимосвязь между протонным химическим сдвигом и давлением паров^{29, 30}. Этим были подтверждены выводы работы²⁹ о том, что увеличение концентрации раствора приводит к постепенной дегидратации тетрагидроксоалюминат-иона согласно схеме (1).

Авторы работы⁶³ также подтверждают дегидратацию иона Al(OH)₄⁻ с ростом концентрации Na₂O и Al₂O₃, но с последующим образованием димерного комплекса Al₂O(OH)₆²⁻, а не ионов типа AlO(OH)₂⁻ и AlO₂⁻. По их

мнению, химический сдвиг ЯМР-линии ^{27}Al иона $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ не должен заметно отличаться от $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, как это и наблюдалось в опыте. Согласно авторам⁶³, если бы образовывался дегидратированный ион типа $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, то не могло бы ожидатьсся никакого резонанса из-за значительного уширения линии в результате асимметрического градиента электрического поля вокруг ядра алюминат-иона. При этом малая зависимость химического сдвига ^{27}Al от содержания щелочи и алюминат-ионов в растворе может быть объяснена⁷¹ достаточно устойчивой экранировкой иона алюминия OH -ионами. Следовательно, различного рода взаимодействия компонентов раствора с ионом $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ мало сказываются на изменении электронной плотности около ^{27}Al .

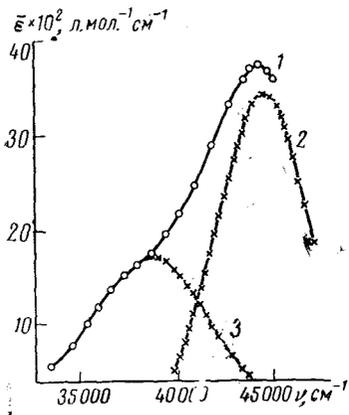


Рис. 3. Спектр поглощения алюминатных растворов (1) и компоненты разложения (2, 3) по данным работы³²: концентрация Na_2O $0,5 \div 2,51$; каустический модуль ($\alpha\text{-Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$): $2 \div 10$

менения химического сдвига ^{23}Na в зависимости от концентрации Al указывают на то, что алюминат-ионы сильнее взаимодействуют с катионами натрия, чем OH -ионы. Это взаимодействие необходимо учитывать при анализе интегральных свойств раствора, например, электропроводности, вязкости^{1, 2} и при рассмотрении механизма разложения алюминатных растворов.

Значения ширины линий, времен ядерной релаксации ^{23}Na , ^{27}Al , а также результаты ультраакустического и рефрактометрического методов исследования⁷¹ подтверждают выводы, вытекающие из анализа химических сдвигов ^{23}Na , ^{27}Al . Спектры ЯМР⁷¹ указывают на возможность образования димерных комплексов типа $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ ⁶³ при концентрации алюминия выше $1,5 - 2,0$ г-ион/л.

Изучение УФ-спектров алюминатных растворов в широком диапазоне концентраций^{23, 28, 53, 57, 58, 66} указало на наличие в этих спектрах двух полос поглощения, находящихся в области длин волн 230 и 265 нм^{32, 66}. Гауссовы компоненты разложения и суммарная полоса поглощения³³ алюминатных растворов по данным работы³² представлены на рис. 3.

По мнению Сато Тейчи⁶⁶, полосы поглощения при длинах волн 230 и 265 нм обусловлены наличием в алюминатных растворах ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$. Такое отнесение первой полосы поглощения

В работах^{30, 63, 71, 90} впервые и убедительно доказано образование ионных ассоциатов между натрием и алюминат-ионами. Увеличение концентрации таких ассоциатов с ростом содержания Na^+ в растворе сказывается на расширении резонансных линий ^{27}Al и ^{23}Na . Этот факт согласуется с аналогичными исследованиями ширины линии ^{23}Na в водных растворах NaOH и некоторых солей^{30, 91, 92}. Образование ионных пар существенно сказывается на периоде полуобмена между свободными и ассоциированными ионами раствора³⁰, поэтому зависимость времени релаксации ^1H по данным ЯМР от концентрации нельзя объяснить только процессами полимеризации алюминат-ионов, как это сделано в статье⁷².

В отличие от некоторых литературных данных^{30, 90, 91}, в работе⁷¹ наблюдалось смещение резонансного сигнала ^{23}Na в область слабых полей как для щелочных, так и для алюминатных растворов. Значительные изменения

к гексаакванону Al сомнительно, так как результаты оптических исследований кислых растворов Al указывают на отсутствие поглощения этого иона при длинах волн больше 200 нм ^{32, 94}. Присутствие в алюминатных растворах иона $Al(OH)_4 \cdot 2H_2O^-$ не подтверждается экспериментальными наблюдениями²³. Следовательно, аномально высокую вязкость алюминатных растворов нельзя объяснять, как это делает Сато Тейчи, образованием водородных связей между несуществующими образцами.

Из данных рис. 3 видно, что зависимость между оптической плотностью и концентрацией алюминат-ионов в растворе подчиняется закону Ламберта-Бера⁹³. Эта зависимость сохраняется как в области ненасыщенного, так и пересыщенного гидрагиллитом растворов. Такое положение указывает на то, что в данных растворах преобладают алюминат-ионы какого-то определенного типа, состав которых по УФ-спектрам определить не удалось. К тому же низкие значения коэффициентов экстинкции, очевидно, не позволяют обнаружить перестройку структуры алюминат-ионов при переходе раствора из ненасыщенного состояния в пересыщенное.

Однако для пересыщенных растворов уменьшение концентрации щелочи и алюминия (при постоянном отношении $Na_2O : Al_2O_3 = 2,0$) вызывает в УФ-спектрах батохромный сдвиг обеих полос приблизительно на $3-5 \text{ нм}$. В ненасыщенных алюминатных растворах такое явление отсутствовало. Батохромный сдвиг, наблюдаемый для пересыщенных растворов, может быть вызван образованием небольших количеств полимерных алюминат-ионов.

Итак, судя по результатам работ^{31, 39-41, 78}, в алюминатных растворах с $pH < 12-13$ возможно существование многоядерных анионов. Но для растворов с $pH > 13$ спектральные методы, упомянутые выше, указывают на то, что в концентрированных растворах преобладают мономерные алюминат-ионы. Прецизионные измерения электропроводности и коэффициентов диффузии^{57, 58}, а также метод анионного обмена⁶⁴, подтверждают такое положение. К сожалению, эти измерения были выполнены для алюминатных растворов с общей концентрацией электролита, не превышающей 2 M .

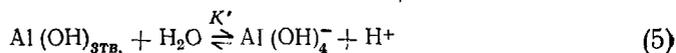
III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отсутствие простых и надежных методов определения равновесных концентраций ионов алюминия^{78, 95, 96} затрудняет изучение химии этого металла в водных растворах. По этой причине система $Al-OH$ исследовалась с помощью более доступного pH-метрического метода⁹⁷, позволяющего определить состав алюминат-ионов по измеренной концентрации гидроксил-ионов⁹⁸. Но большие погрешности, возникающие при работе стеклянных или водородных электродов в сильнощелочных растворах⁹⁷, не дают возможности изучать концентрированные алюминатные растворы с концентрацией щелочи выше 1 M . Такое положение, вероятно, и объясняет тот факт, что pH-метрический метод применялся для изучения более разбавленных растворов, чем при использовании спектроскопических методов.

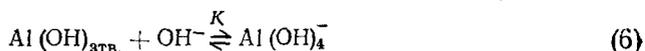
Броссет⁴⁸ в 1952 г. выполнил одно из наиболее важных исследований в химии гидроксокомплексов алюминия. Он изучал гидролиз ионов алюминия с концентрациями $2,21 \cdot 10^{-3} - 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$ потенциометрическим методом с помощью водородных электродов. Опыты выполнялись в условиях постоянной ионной среды^{99, 100}, равной двум и поддерживаемой перхлоратом натрия. Анализ полученных данных привел Броссета к выводу о том, что основными продуктами гидролиза иона алюминия в ще-

лочных растворах являются многоядерные гидроксокомплексы типа $[Al(OH)_3]_n(OH)^-$.

Однако пересчет этих данных, проведенный Броссетом, Бидерманом и Силленом⁴⁹ на основе разработанных Силленом методов установления механизма многоядерного гидролиза¹⁰¹⁻¹⁰³, привел их к заключению, что главным продуктом гидролиза является мономерный комплекс $Al(OH)_4^-$. Образование таких ионов было представлено следующими реакциями:



или



Логарифмы констант этих равновесий соответственно равны $12,5 \pm 0,2$ и $1,0 \pm 0,2$. Старение осадка $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ может вызвать переход аморфной гидроокиси алюминия к более стабильной форме, для которой, согласно реакции (6) $lgK = 0,5 \pm 0,2$.

Авторы работы⁴⁹ отмечают, что точность выполнения измерений сравнительно низка и нет убедительных доказательств того, что в растворе не образуются многоядерные анионы.

Позднее Силлен⁵¹, анализируя итоги исследованных гидролитических равновесий, утверждал, что щелочные алюминатные растворы содержат главным образом одноядерные анионы с тетраэдрической — $Al(OH)_4^-$ или октаэдрической конфигурацией $Al(OH)_4 \cdot 2H_2O^-$.

Большинство исследований^{24, 26, 55, 65, 104}, выполненных с использованием потенциометрических методов, подтвердило выводы Силлена о том, что в разбавленных алюминатных растворах доминируют одноядерные тетрагидроксо- или диоксо-комплексы алюминия.

ТАБЛИЦА 6

Термодинамические константы равновесия реакции (5) для различных модификаций гидроокиси алюминия

Твердая фаза	$lg K'$	$t^\circ C$	Ссылки на литературу
Свежеосажденная гидроокись	-12,71	25	24
	-12,50*	40	49
Бемит ($Al(OH)_3$)	-12,45	25	55
Байэрит ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)	-13,84	25	55
	-13,95	25	24
	-14,52	25	56
Гиббсит ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) (Гидрагиллит)	-14,57	25	55
	-15,26	25	
	-14,72	35	
	-14,04	50	
	-13,65	60	

* Это значение получено в условиях постоянной ионной силы, равной двум.

В табл. 6 приведены литературные данные о константах равновесия реакции (5) для различных модификаций гидроокиси алюминия. Из данных этой таблицы видно, что равновесие в гетерогенной алюминатной системе существенно зависит от структуры твердой гидроокиси алюминия. Различия в константах (табл. 6) для определенной модификации гидроокиси алюминия объясняются тем, что в некоторых работах крис-

таллическая природа твердой фазы не была надежно идентифицирована. В других работах твердая гидроокись алюминия была приготовлена в условиях, отличных от условий, в которых она применялась при изучении равновесия (5). Способ установления момента равновесия и, вероятно, наличие в растворе алюминат-ионов иного состава, чем $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, также влияли на полученные результаты.

В работе²⁶ момент установления равновесия при растворении гидраргиллита в щелочи определялся электрохимическим методом с помощью элемента, содержащего два ртутно-окисных электрода



Электродвижущая сила этого элемента уменьшается во времени по мере растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и становится равной нулю, когда достигается равновесие между раствором и твердой фазой. Метод имеет то преимущество, что диффузионный потенциал у элемента отсутствует; это позволяет получать надежные данные как в разбавленных, так и концентрированных по NaOH растворах. Последнее обстоятельство облегчает экстраполяцию констант равновесий к нулевой ионной силе раствора (табл. 6).

Авторы работы²⁶ не обнаружили изломов на зависимостях «э. д. с.— время» и установили, что скорость изменения потенциала во времени практически не зависит от щелочности, а, следовательно, и от содержания алюминат-ионов в растворе. Основываясь на этом положении и на анализе литературных данных, они пришли к выводу, что при растворении гидраргиллита в NaOH образуются только анионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Правда, такой вывод, судя по данным работы²⁶, может быть сделан для растворов с $\text{pH} > 12,5$.

Кроме работы Стефановича и Кизека⁶⁵, в литературе нет данных об устойчивости тетрагидроксиалюминат-ионов в водных растворах. Эти авторы изучали состояние ионов алюминия методом потенциометрического титрования с помощью стеклянного электрода. Опыты проводились при ионной силе раствора, равной 0,1, в области pH от 1 до 10—11. Полученные данные интерпретировались авторами в рамках только мономерного гидролиза с образованием комплексов $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$ с $n = 1, 3$ и 4, логарифмы общих констант устойчивости которых соответственно равны $12,30 \pm 0,3$, $31,98 \pm 0,3$, $36,58 \pm 0,3$.

Комплекс $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, по мнению авторов⁶⁵, в изученных ими растворах не образуется. Однако этот факт является нарушением принципа ступенчатого комплексобразования¹⁰⁵ и требует дополнительных подтверждений. Кроме того резкое отличие значения константы устойчивости иона AlOH^{2+} от данных других работ^{25, 32} и убедительные доказательства наличия полимерных ассоциатов в слабокислых растворах солей алюминия^{24, 25, 89, 106, 107} вносят некоторые сомнения в достоверность полученной константы устойчивости иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

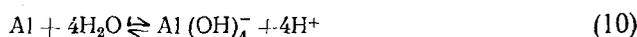
Интересные данные о составе и структуре алюминат-ионов получили Пламб и Свейн⁷⁸ при изучении разбавленных алюминатных растворов с помощью специально сконструированного электрода¹⁰⁸, обратимого к ионам алюминия. В работе⁷⁸ было установлено, что электродные потенциалы определенным способом зависят от концентрации алюминат-ионов и pH раствора. При $\text{pH} > 12,4$ потенциал алюминиевого электрода (относительно насыщенного каломельного) становится независимым от концентрации алюминат-ионов и изменяется менее резко от pH раствора. В этих условиях только четыре протона принимают участие в электродной реакции и экспериментальные данные описываются следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{\text{нас. кал.}} = 0,962 + \frac{4}{3}(0,059) \text{ рН} \quad (8)$$

Но в растворах с $\text{рН} > 12,4$ потенциал становится зависимым от концентрации алюминат-ионов и выражается уже другим уравнением:

$$E_{\text{нас. кал.}} = 0,5099 + \frac{0,059}{3} \lg [\text{алюминат-ион}] + 2(0,059) \text{ рН} \quad (9)$$

Авторы допустили, что электродная реакция имеет следующий вид:



потенциал которой должен быть выражен уравнением

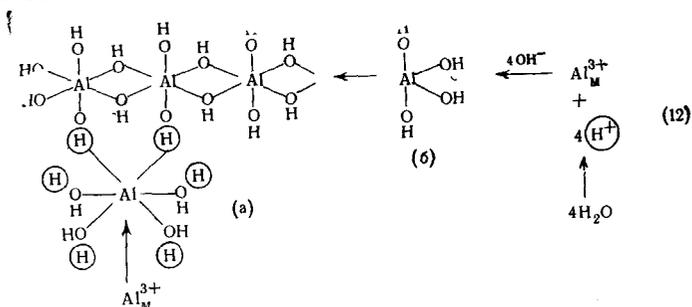
$$E = E^0 - \frac{0,059}{3} \lg [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + \frac{4}{3}(0,059) \text{ рН} \quad (11)$$

Однако выражение (11) находится в противоречии с эмпирическими уравнениями (8) и (9). Следовательно, гипотетическая электродная реакция (10), по мнению авторов, неверна. Но если допустить, что образование продуктов электродной реакции не зависит от общей концентрации алюминат-ионов в растворе с $\text{рН} > 12,4$ и определяется только содержанием OH^- -ионов в растворе, то уравнения (8) и (11) становятся идентичными. В этих условиях, как видно из уравнения (8), очевидно, протекает прямая реакция между четырьмя гидроксил-ионами и одним ионом Al из металлического электрода.

Для того чтобы объяснить увеличение потенциала с ростом концентрации алюминат-ионов в растворе с $\text{рН} < 12,4$ авторы допустили, что алюминат-ион участвует в электродной реакции. То есть ион алюминия, переходя из металлического электрода в раствор, должен реагировать с алюминат-ионами, образуя некоторый тип многоядерных ассоциатов. При этом, судя по экспериментальным данным (уравнение 9), шесть протонов освобождается, когда ион алюминия входит в раствор.

Рассмотрев наиболее вероятные структуры алюминат-ионов, в которых Al может обладать координационным числом четыре или шесть, и, основываясь на анализе собственных данных и пересмотре результатов ряда работ ^{49, 52}, авторы ⁷⁸ остановились на полимерной структуре аниона типа $[\text{Al}(\text{OH})_4]_n(\text{OH})_2^{(n+2)-}$. Внимание этих авторов привлекает малообоснованная гипотеза о существовании такого же полимера и в растворах с высоким рН , в которых мономерные ионы находятся в равновесии с концами полимерных цепей. Электродный потенциал в таком случае при достаточно большой длине цепи полимера будет мало зависеть от общей концентрации алюминат-ионов в растворе.

По мнению Пламба и Свейна ⁷⁸, две реакции, протекающие в растворах с низким и высоким рН , схематически можно представить следующим образом:



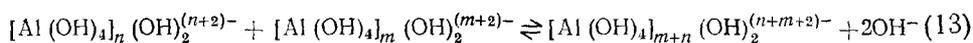
где замещаемые протоны обведены кружками.

Реакция между активными центрами на боковой стороне полимера и гидратированным четырьмя молекулами воды ионом алюминия дает ветвистую структуру, в которой связывание происходит посредством двух смежных оксо-мостиков (уравнение 12а). Для линейного полимера с « n » ионами алюминия будет $(n - 1)$ таких положений, следовательно, электродная реакция, характеризующая образование ветвистого полимера, будет зависеть от концентрации алюминат-ионов в растворе (см. уравнение 9).

Однако в растворах с высоким рН, когда количество ОН-ионов превышает число активных центров полимера, происходит образование ионов $Al(OH)_4^-$, которые, вероятно, находятся в равновесии с концами полимерных цепей. В этом случае (согласно схеме 12б) алюминий должен менять свое координационное число с четырех до шести. Следует ожидать, что ветвистый полимер метастабилен по отношению к линейному полимеру, так как первый должен обладать большей пространственной концентрацией отрицательных зарядов, чем второй. Термодинамический анализ на основе опытных стандартных электродных потенциалов позволил авторам работы⁷⁸ подтвердить правильность этого положения.

Полимерная модель алюминат-ионов $[Al(OH)_4]_n(OH)_2^{(n+2)-}$ формально согласуется с данными Броссета⁴⁹ о том, что среднее беррумовское число \bar{n} ¹⁰⁵ в разбавленных алюминатных растворах немного больше четырех. Используя найденные в работе⁴⁹ значения \bar{n} при разных концентрациях Al, Пламб и Свейн рассчитали, что число звеньев (n) в полимерной цепи увеличивается с ростом концентрации раствора и достигает 100 при концентрации Al $1,1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. Однако такой расчет может быть выполнен лишь в том маловероятном случае, когда в растворе присутствуют только полимерные анионы и одного состава.

Взаимодействие иона $Al(OH)_4^-$ с полимером (по схеме 12б) не объясняет хорошо известный эффект повышения рН со временем в свежеприготовленных алюминатных растворах⁴⁹. Но этот эффект может быть обусловлен миграцией ветвей метастабильной высоковетвистой многоядерной структуры к концам полимера (мостиковые кислороды при этом присоединяют протоны из раствора) или взаимодействием полимеров между собой по следующему уравнению:



Если увеличение рН раствора во времени объясняется полимеризацией алюминат-ионов и при этом один акт взаимодействия сопровождается освобождением двух ОН-ионов, то элементарный расчет, по данным Броссета⁴⁹, для растворов с $\bar{n} > 4$ указывает на то, что доля полимеров в растворе не превышает 2%. Если это так, то становится понятным различие в результатах рН-метрических^{24, 48, 49} и электрохимических исследований⁷⁸.

Позднее Пламб и др.³⁹ спектральными методами подтвердили существование полимерных ассоциатов и в концентрированных алюминатных растворах с рН < 13.

IV. О СУЩЕСТВОВАНИИ ОДНО- И МНОГОЯДЕРНЫХ АЛЮМИНАТ-ИОНОВ В СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

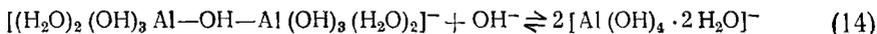
На возможность существования полимерных алюминат-ионов в растворах различной концентрации с рН < 12—13 указывалось в ряде работ^{31, 39-41, 78}, упомянутых в предыдущих разделах настоящего обзора.

Однако сведения о наличии многоядерных структур в сильнощелочных растворах носят дискуссионный и зачастую ошибочный характер.

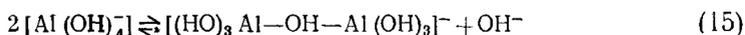
Бринтцингер¹⁰⁹ впервые сообщил о полимеризации алюминат-ионов в щелочных растворах. Основываясь на использовании данных метода диализа, он заключил, что в растворах существуют две полимерные структуры: $[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]^{4-}$ и $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8]^{8-}$. Большие трудности, связанные с правильным истолкованием данных метода диализа, не позволяют с уверенностью установить эквивалентные веса образующихся ионов¹¹⁰. В данном случае положение еще более усложняется, тем, что эквивалентные веса димерных ионов, судя по их формулам, практически не различаются. К тому же выводы Бринтцингера¹⁰⁹ не согласуются с более поздними данными о том, что формальный заряд алюминат-ионов, по крайней мере в равновесных алюминатных растворах с высоким рН, равен единице^{22-26, 29-31, 33-86}. Однако состав первого из упомянутых выше ионов $[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]^{4-}$ согласуется с общей формулой полимера $[\text{Al}(\text{OH})_4]_n(\text{OH})_2^{(n+2)-}$ (при $n=2$), обнаруженного в растворах с $\text{pH} < 12,5$ ^{31, 39-41, 78}.

В работе¹² с помощью диффузионных измерений было показано, что рассчитанный кажущийся размер алюминат-ионов уменьшается наполовину с ростом температуры раствора от 20 до 50°. Такой эффект может быть вызван разрушением ионных пар и полимерных ионов или дегидратацией алюминат-ионов, но метод диффузии не позволяет достоверно различить указанные процессы.

Яр и Плечке⁵³ также применили метод диффузии для изучения алюминатных растворов. Используя некоторые более ранние и неподтвержденные диффузионные измерения, они пришли к выводу, что размер алюминат-ионов в основном зависит от каустического модуля раствора. В слабощелочных растворах, по мнению авторов, присутствуют полимерные алюминат-ионы, размер которых при увеличении концентрации OH^- -ионов уменьшается согласно следующей схеме:



Образовавшиеся одноядерные аквагидроксоалюминат-ионы дегидратируются, если содержание OH^- -ионов соответствует росту отношения $\text{OH}^- : \text{Al}$ от 6,5 до 20, и образуют не содержащие воду полимеры с общей формулой $[\text{Al}_n(\text{OH})_{3n+1}]^-$, например, по уравнению:



причем средняя степень полимеризации n не превышает четырех. Дальнейшее увеличение щелочности раствора ведет к разрушению комплексов типа $[\text{Al}_n(\text{OH})_{3n+1}]^-$, и ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ становятся доминирующими образцами в растворе.

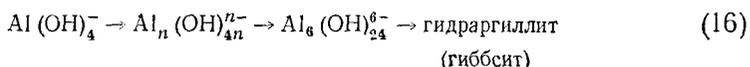
Предложенная в работе⁵³ схема полимеризации в значительной мере согласовывалась с полученными к тому времени экспериментальными данными и не противоречила установившимся представлениям о заряде алюминат-ионов, равном единице. Однако в более поздней литературе нет убедительных подтверждений возможности образования полимеров согласно реакциям типа (14) и (15).

К тому же, Яр и Пернолл в 1965 г.^{57, 58}, выполнив ряд прецизионных исследований, не подтвердили выводов, полученных в работе⁵³. Измерения активности OH^- -ионов⁵⁷ указали на существование в щелочных растворах с $\text{pH} \geq 11,5$ только мономерных комплексов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Результаты опытов по измерению коэффициентов диффузии и электропроводности⁵⁸, по мнению авторов, также свидетельствуют о том, что состав

алюминат-ионов не зависит от величины отношения $\text{OH}:\text{Al}$ и что полимерные анионы не могут присутствовать в сильнощелочных алюминатных растворах.

Использование усовершенствованного в работе⁶⁴ метода анионного обмена позволило подтвердить, что алюминат-ионы в 1 M растворе NaOH всегда присутствуют в мономерной форме $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Причем состав ионов не зависит от времени старения раствора и не изменяется вплоть до начала видимого разложения алюминатных растворов. Необходимо отметить, что выводы работ^{57, 58, 64} относятся к растворам с полной концентрацией компонентов не выше 2 M, т. е. к разбавленным и умеренно концентрированным растворам.

Большое влияние на развитие взглядов на строение щелочных растворов алюминия оказали представления Кузнецова^{2, 20-22, 111}. В алюминатных растворах с высокими модулями $\left(\alpha = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right)$, по мнению Кузнецова, присутствуют ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, которые в низкомолекулярных растворах, с концентрацией Na_2O ниже 150—180 г/л, способны образовывать полимерные группировки согласно следующей схеме:



Образование гидраргиллита из кольцевых структур типа $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$ Кузнецов объясняет на основе гипотезы идентичности структуры алюминат-ионов в растворе с элементами кристаллической решетки гидраргиллита, а также с помощью данных электропроводности и вязкости^{20-22, 111}.

При концентрации Na_2O выше 150—180 г/л Кузнецов^{2, 20-22, 111} допускает существование в растворе дегидратированных полимеров типа $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^{n-}$. По его мнению, изменение размеров полимеров обусловлено флуктуациями в растворе, от которых изменяются местные концентрации, температура, плотность и т. д. Поэтому, «в отдельных микроучастках создаются благоприятные условия для полимеризации с возникновением гетерофазных флуктуаций»²². Последнее обстоятельство Кузнецов не обосновал экспериментально, тем более, что вопрос о гомогенности или микрогетерогенности любых пересыщенных растворов до сих пор носит дискуссионный характер¹¹².

Результаты изучения электропроводности и вязкости алюминатных растворов^{20-22, 111} указывают на значительную зависимость их строения от концентрации. Так, удельная электропроводность щелочи значительно уменьшается при появлении в ней алюминат-ионов, но концентрационные зависимости электропроводности алюминатных растворов и NaOH имеют аналогичный вид и с ростом концентрации проходят через максимум. Уменьшение электропроводности с увеличением концентрации раствора происходит при переходе системы через границу полной сольватации^{82, 113}, и может быть объяснено образованием ионных пар³⁰ или полимеризацией алюминат-ионов¹¹¹.

Для разбавленных алюминатных растворов найденные значения энергий активации вязкого течения E_η и электропроводности E_λ невелики (меньше 1 ккал/моль) и примерно равны между собой. Это указывает на то, что в разбавленных растворах присутствуют подвижные ионы небольших размеров. В алюминатных растворах с концентрацией Na_2O выше 150 г/л E_η увеличивается значительно быстрее, чем E_λ . По мнению Кузнецова^{21, 111}, такое положение может быть связано с появлением в растворе крупных алюминат-ионов, так как вязкость в большей мере, чем электропроводность должна зависеть от менее подвижных ионов.

Кузнецов также отметил²², что при определенных концентрационных условиях раствор приобретает квазикристаллическую структуру как результат образования водородных связей между алюминат-ионами. Возникновению таких связей благоприятствуют небольшие температуры и малая щелочность раствора.

Исходя из гидратированной модели алюминат-иона типа $Al(OH)_4 \cdot 2H_2O^-$ (O_h), Пирсон¹⁹ тоже коррелирует наличие водородных связей между алюминат-ионами и вязкостью раствора. Однако другие данные^{26, 30, 57-59, 63-64} не подтверждают присутствия в растворе таких анионов, в которых алюминий обладает координационным числом шесть.

Дополнительное подтверждение наличия водородных связей между гидросокомплексами алюминия в растворе Кузнецов и др.¹¹⁴ находят при изучении реологических свойств¹¹⁵ алюминатных растворов. Отклонение алюминатных растворов от ньютоновского поведения показало, что последние являются структурированной жидкостью и за границей полной сольватации обладают квазикристаллической структурой. В работе¹¹⁴ было отмечено, что упорядочение структуры проявляется сильнее в растворах с большим содержанием алюминат-ионов и при более низких отношениях $OH:Al$. Причем зависимость прочности структуры (которая, по мнению авторов,¹¹⁴ отражает степень полимеризации) от каустического модуля при постоянном содержании Al_2O_3 в растворе проходит через максимум при молярном отношении $Na_2O:Al_2O_3$, равном 1,6.

К сожалению, в работе¹¹⁴ не указано на сходство концентрационной зависимости удельной электропроводности¹¹⁴ и структурной прочности алюминатных растворов и не объяснены причины максимальной прочности последних при каустическом модуле 1,6. К тому же отсутствие данных по реологическим свойствам концентрированных растворов чистой щелочи, также обладающих квазикристаллической структурой^{116, 117}, затрудняет интерпретацию аналогичных свойств алюминатных растворов.

Итак, выводы Кузнецова о наличии в щелочных растворах полимерных алюминат-ионов, образованных посредством водородных связей, базируются в основном на опытных данных об электропроводности, вязкости и реологических свойствах, хотя изменение указанных параметров в зависимости от концентрации растворов в значительной мере может быть объяснено и с позиций образования в растворах ионных пар или более сложных по составу ионных ассоциатов.

Во-первых, как для алюминатных, так и для щелочных растворов зависимости удельной электропроводности от концентрации носят симбатный характер^{1, 2, 30, 111}. Уменьшение электропроводности растворов $NaOH$ происходит за границей полной гидратации и связано с понижением концентрации ионов Na^+ и OH^- за счет образования ионных пар^{29, 30, 117}. Аналогичный вид изменения электропроводности для алюминатных растворов также может быть обусловлен образованием ионных ассоциатов между алюминатными и гидроксильными анионами и катионами натрия^{30, 71}. Причем водородные связи между молекулами воды гидратной оболочки катионов Na^+ и гидроксильными группами алюминат-ионов могут, вероятно, способствовать возникновению ионных ассоциатов типа $\{Na(H_2O)_x\}_y Al(OH)_4^-$, где y , очевидно, не больше четырех. Но в таком случае образование больших количеств крупных многоядерных алюминат-ионов маловероятно, так как ионные пары с достаточно сильной водородной связью проявляют слабую тенденцию к полимеризации¹¹⁸. Увеличение вязкости раствора щелочи при появлении в нем алюминат-ионов может быть объяснено такими же взаимодействиями. Кроме того, из числа электростатических соображений алюминатным анионам в растворах щелочи выгоднее образовать связь с противо-

положно заряженными ионами Na^+ , чем взаимодействовать между собой. И только когда концентрация алюминат-ионов не сильно отличается от концентрации ионов Na^+ в растворе, тогда появляются более благоприятные условия для образования многоядерных алюминатных структур, особенно в пересыщенных растворах.

Во-вторых, реакции, протекающие при образовании сложных по составу полимерных соединений, с кинетической точки зрения характеризуются более низкими скоростями, чем обычный гидролиз^{32, 68}, так как это связано с многочисленными преобразованиями в процессе агрегации. Однако как при растворении металлического алюминия в растворе NaOH , так и при разбавлении алюминатных растворов раствором щелочи равновесие наступает очень быстро, и такие свойства пересыщенных алюминатных растворов, как электропроводность, плотность, вязкость, pH ⁴¹⁹, оптическая плотность^{32, 63}, скорость распространения ультразвука^{71, 120} остаются постоянными вплоть до начала видимого разложения этих растворов. Если бы в алюминатных растворах с высокими pH находились одно- и многоядерные анионы различной степени конденсации, состав которых изменялся бы со временем старения раствора, то все упомянутые выше свойства не оставались бы постоянными до момента выпадения гидроокиси алюминия.

В-третьих, стабильность пересыщенных и ненасыщенных алюминатных растворов в зависимости от температуры, концентрации и каустического модуля^{2, 121} может быть объяснена не только с помощью многоядерного комплексообразования, но и с позиций образования ионных ассоциатов между алюминатными анионами и катионами натрия²⁸. Тем более, что такие ассоциаты довольно прочны⁷¹ и могут быть отнесены к типу внешнесферных комплексов¹²², образование которых в условиях высокой солевой среды сопровождается эндотермическим эффектом. Следовательно, повышение температуры, вероятно, может способствовать не только перестройке структуры алюминат-ионов, но и блокировке их катионами натрия, тем самым увеличивая стабильность растворов. Различие в поведении калиевых и натриевых алюминатных растворов^{41, 123} в определенной мере подтверждает высказанное предположение.

Ряд литературных данных^{26, 29, 30, 39-41, 57-58, 59-61, 63} также не подтверждает наличия больших количеств сложных по составу полимерных алюминат-ионов в сильнощелочных концентрированных растворах. Кроме того, из анализа данных по многоядерным гидроксокомплексам ионов различных металлов²⁵ можно заметить, что устойчивость таких комплексов мала, а, следовательно, и низка их концентрация. По-видимому, алюминатные растворы в этом плане не являются исключением. В какой-то степени на это указывают и низкие интенсивности линий, появляющиеся в спектрах ИК и КР⁶³ пересыщенных растворов. Вполне возможно, что образование гидроокиси Al из щелочных растворов происходит, минуя стадию возникновения в индукционном периоде больших количеств крупных многоядерных алюминат-ионов.

V. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

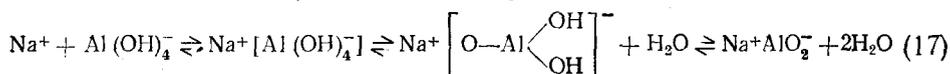
Наиболее полные и надежные термодинамические характеристики щелочных и алюминатных растворов состава $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ были получены на кафедре физической химии ЛТИ им. Ленсовета. Измерения плотностей, равновесных давлений паров воды и теплоемкостей проводились в широком диапазоне концентраций и температур 25—300°. Конструкции приборов, методика и результаты измерений представ-

лены в работах^{29, 30, 33, 90, 117, 124—140}. Большинство опытных данных получено для стабильных алюминатных растворов. И только в работе¹⁴¹ определены давления насыщенных паров и относительные парциальные мольные энтальпии (ОПМЭ) воды в небольшой области метастабильных растворов. В некоторых случаях при расчете термодинамических характеристик алюминатных растворов за условный растворитель принимались водные растворы чистых щелочей (NaOH или KOH)¹⁴², термодинамические свойства которых достаточно хорошо изучены и систематизированы в справочниках^{143—145}. Правомерность такого подхода обоснована Карапетьянцем¹⁴⁶.

Мальцев и Машовец^{30, 128} получили большое количество важных экспериментальных данных по теплоемкостям щелочных и алюминатных растворов в интервале температур 25—90°. Они установили, что теплоемкость при низких температурах довольно велика и уменьшается с ростом температуры. В алюминатных растворах это проявляется отчетливее, чем в растворах чистой щелочи. Наблюдаемые уменьшения теплоемкости при добавлении алюминия к раствору гидроокиси натрия авторы¹²⁸ объяснили образованием полимеров или комплексных ионов.

Теоретическая интерпретация полученных данных крайне трудна из-за сложности процессов, которые могут происходить в алюминатных растворах. Отклонение теплоемкости от аддитивности в отрицательную сторону может быть вызвано изменениями структуры воды под действием растворенных ионов и их гидратацией, потому что в связанном состоянии вода, как известно, имеет более низкую теплоемкость. Положительные отклонения от аддитивности указывают на доминирование меж-ионных взаимодействий — образование ионных пар или полимерных ассоциатов. Используя эти положения, Мальцев и Машовец¹²⁸ объяснили небольшие изменения теплоемкости при 75—90° разрушением или дегидратацией полимерных алюминат-ионов. Увеличение концентрации, по мнению авторов¹²⁸, также приводит к разрушению полимерной структуры при любых температурах.

Позднее Мальцев, Малинин и Машовец^{30, 90} предпочли объяснить данные о теплоемкости алюминатных растворов наличием в них мономерных алюминат-ионов различной степени гидратации. Положительные отклонения экспериментально найденных теплоемкостей от вычисленных по правилу аддитивности они связывают с образованием ионных ассоциатов или ионных пар согласно следующей схеме:



Это равновесие должно сдвигаться вправо с ростом содержания в растворе. Кроме данных по теплоемкости косвенным подтверждением меж-ионных взаимодействий указанного типа (уравнение 17) могут служить сведения об удельной электропроводности алюминатных растворов^{30, 90} и ЯМР-спектры^{23Na}^{30, 90}. Прямые доказательства очень сильных взаимодействий алюминат-ионов с катионами натрия представлены в работе⁷¹. В работах^{130, 139—141} систематизированы экспериментальные результаты исследований давления пара, предложены удобные расчетные формулы и диаграммы для определения давления пара над растворами алюминатов натрия и калия в широком интервале концентраций и температур. В работе³⁰ по характеру зависимости давления пара от содержания Al в растворе сделан вывод о том, что общее число ионов в растворе алюмината натрия почти не меняется по сравнению с раствором щелочи и что структуры этих растворов близки между собой. Механизм

дегидратации алюминат-ионов согласуется с данными об увеличении давления паров воды с ростом содержания алюминат-ионов в растворе^{29, 30}. При этом, как видно из схемы (17), происходит очень резкое понижение симметрии алюминатного иона. Однако такое положение не подтверждается спектрами ЯМР ^{27}Al ^{51, 60, 61, 63, 71} и другими спектроскопическими методами^{52, 62, 63, 71}. Более вероятно, что данные по давлению пара и спектры ЯМР ^{27}Al лучше согласуются с наличием в концентрированных растворах частично дегидратированных анионов $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-63}$ (или другого типа), в которых тетраэдрическая конфигурация точечной алюминатной группы искажается незначительно.

В работе Чахальяна¹⁴¹ для термодинамической оценки строения алюминатных растворов и различных моделей алюминат-ионов кроме термодинамических данных были также использованы сведения о давлении пара над устойчивой и метастабильной областями этих растворов. С помощью специально созданных установок был получен ряд важных экспериментальных результатов:

1. Измерены относительные парциальные мольные и удельные энтальпии воды и условного растворителя (раствор щелочи с постоянным отношением $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}}$) в растворах алюмината натрия и калия при 25°, а также теплоты разведения этих растворов растворами чистых щелочей.

2. Определены дифференциальные теплоты растворения гидраргиллита в системах $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{R} = \text{Na}^+$ или K^+) и в растворах чистых щелочей с весовым отношением $\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{R}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}} = 0,23243$ при 85°.

3. Давление насыщенных паров воды найдено только над растворами алюмината натрия для девяти значений модуля $\left(\alpha = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right)$ в области концентраций Na_2O от 5 до 25 вес. % при температурах 25 и 75°.

На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны удельные интегральные теплоты растворения гидраргиллита при трех постоянных отношениях $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}}$, относительные парциальные мольные энтропийные члены воды в растворах алюмината натрия и калия при 25°, а также некоторые другие параметры и построена диаграмма энтальпия—концентрация для тройной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Учитывая большое влияние воды на поведение алюминатных растворов, Чахальян¹⁴¹ рассчитал активность воды в зависимости от $1/\alpha$ при различном содержании R_2O , используя данные о давлении пара над растворами алюмината натрия или калия и чистых щелочей. Исходные данные для 300° и для системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ были взяты из работ^{126, 130, 140}. В качестве примера на рис. 4 показано изменение активности воды в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (a_{AR}) по сравнению с этим же параметром в растворе чистой щелочи (a_{R}) в зависимости от каустического модуля и содержания Na_2O в растворе при 25°.

Из этого рисунка видно, что активности воды в алюминатных растворах с большим каустическим модулем сначала уменьшаются по сравне-

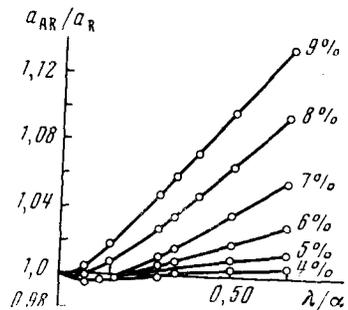
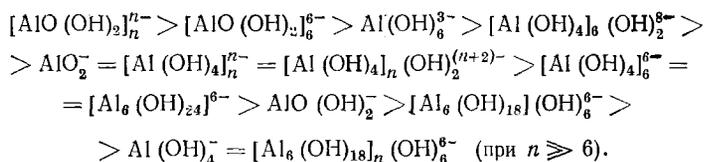


Рис. 4. Зависимость отношения активности воды в растворе алюмината натрия (a_{AR}) и щелочи (a_{R}) от $1/\alpha$ при 25°¹⁴¹. 4,5% и т. д.— мол. % Na_2O

нию с растворами чистой щелочи, затем пересекают ось абсцисс и растут тем быстрее, чем больше содержание Na_2O . Такой характер кривых, по мнению автора ¹⁴¹, указывает на существование двух зон с различным строением алюминат-иона, а, следовательно, и с различной степенью его гидратации, например, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$. При этом возможность образования гидратов, в частности $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_n(\text{H}_2\text{O})_x$, не принималась во внимание.

Для выяснения строения алюминат-ионов экспериментальные кривые $a_{\text{AR}}/a_{\text{R}} = f(1/\alpha)$ (рис. 4) были сопоставлены с зависимостями $n_{\text{AR}}/a_{\text{R}} = f(1/\alpha)$ ($n_{\text{AR}}, n_{\text{R}}$ — мольные доли воды в растворах алюминатов и чистых щелочей соответственно), рассчитанными для различных моделей алюминатного иона, описанных в литературе. Расчеты показали, что мольная доля воды с ростом $1/\alpha$ уменьшается по следующему ряду:



Мольная доля воды в растворах алюмината и чистой щелочи становится одинаковой, если допустить, что в алюминатном растворе присутствуют только мономерные ионы AlO_2^- или полимеры $[\text{Al}(\text{OH})_4]_n^{6-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]_n(\text{OH})_2^{(n+2)-}$. То есть, судя по выполненным расчетам ¹⁴¹, гидратационные свойства ионов AlO_2^- и OH^- оказались идентичными. Такая кажущаяся странность объясняется тем, что при нахождении величин n_{AR} и n_{R} не учитывалось количество молекул воды, находящихся в гидратных сферах компонентов раствора, а также пересольватационные эффекты, связанные с образованием различного рода ионных пар или ионных ассоциатов между катионами натрия, гидроксильными и алюминатными ионами ^{30,71,90,117}. Кроме того, разграничение «физических» и «химических» явлений в растворах невозможно, если не знать их конечный результат ¹⁴⁷, хотя «химическая» составляющая явлений в какой-то мере может быть учтена подбором достоверной модели алюминат-иона.

Очевидно, еще большие осложнения появляются при расчете мольных долей воды в концентрированных растворах и при возможности наличия в них алюминат-ионов сложного состава. В частности увеличение активности воды в растворе с ростом концентрации (рис. 4) может быть вызвано не только дегидратацией и полимеризацией алюминат-ионов ¹⁴¹, но и более сильным взаимодействием между алюминатными анионами и катионами натрия по сравнению с взаимодействием между ионами Na^+ и OH^- ⁷¹. Поэтому выяснение реального состава алюминат-иона на основе такого интегрального свойства системы, как активность воды, является очень сложной задачей.

Сопоставление зависимостей $a_{\text{AR}}/a_{\text{R}} = f(1/\alpha)$ (рис. 4) и $n_{\text{AR}}/n_{\text{R}} = f(1/\alpha)$ привело Чахальяна ¹⁴¹ к выводу, что в растворах с высоким содержанием Na_2O (>8 мол. %), но при малой концентрации алюминия, присутствуют ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Увеличение концентрации раствора, возможно, вызывает дегидратацию этих анионов и образование полимеров типа $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^{6-}$ или даже $[\text{AlO}_2]_n^{6-}$. Существование таких полимерных ионов не опровергается термохимическими исследованиями автора и расчетом констант равновесия для насыщенных гидраргиллитом при 25° алюминатных растворов ¹⁴¹. Но при анализе констант было сделано мало достоверное допущение о том, что коэффициенты активности одинаково

заряженных ионов в одном и том же растворе приблизительно равны, хотя численные значения этих величин для однопипных концентрированных электролитов могут сильно различаться между собой¹⁴⁸.

Представленная в работе¹⁴¹ картина наиболее близка к теории Кузнецова^{2, 21, 22}. Однако наличие в растворах полимеров состава $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^{n-}$ и $[\text{AlO}_2]_n^{n-}$ не подтверждается данными спектральных исследований^{5, 52, 60-63, 71}, а также очень низкими теплотами разведения алюминатных растворов растворами щелочи¹⁴¹, так как разрушение полимеров должно сопровождаться значительной затратой энергии.

Из сравнения относительных парциальных мольных энтропий воды в растворах алюминатов и чистых щелочей было установлено¹⁴¹, что вода в алюминатных растворах с концентрацией Na_2O не выше 8 мол. % связана сильнее, чем в растворах гидроокиси натрия. Этот факт согласуется с результатами других методов исследования^{19, 71}, однако интерпретируется он по-разному. Так, в работах^{19, 141} допускается участие воды в образовании «собственной» структуры алюминат-иона — $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (T_d)¹⁴¹ или $[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-(\text{O}_h)$ ¹⁹, а в работе⁷¹ предполагается, что алюминат-ион сам способен образовывать гидраты типа $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{H}_2\text{O})_x$, сохраняя при этом тетраэдрическую (T_d) конфигурацию.

VI. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОВЕДЕНИИ СИСТЕМЫ

$\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

В отличие от гидролиза ионов Al в кислых растворах гидролиз этого металла в щелочной области обычно сопровождается увеличением pH среды во времени⁴⁸. Разложение алюминатных растворов — автокаталитический процесс, в котором катализатором является как гидроокись алюминия²², так и добавки различных солей^{1, 2}.

Броссет⁴⁸ изучал скорость гидролиза ионов алюминия в щелочных растворах, но ему не удалось получить воспроизводимых данных. Это было связано с медленным установлением равновесных потенциалов на водородном электроде. Такое положение неизбежно приводило к особенно существенным ошибкам определения значения pH в первый час после смешения растворов щелочи и Al.

Указанный недостаток был устранен в работе^{32, 49}, так как в ней использовались стеклянные электроды, равновесные потенциалы на которых устанавливаются практически мгновенно⁹⁷. pH-метрическое изучение скорости гидролиза Al в щелочных растворах было выполнено в условиях постоянной ионной среды⁸¹, равной трем и поддерживаемой перхлоратом натрия при 40°. Общая концентрация алюминия в исследованных растворах изменялась в пределах $10^{-3} - 10^{-1}$ г-ион/л. Основная часть измерений была выполнена при концентрации алюминия $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л.

Измерение значений pH и изучение СКР⁴⁹ показали, что наиболее существенное влияние на характер гидролитических процессов оказывает отношение общих концентраций щелочи и алюминия (OH:Al). По значению величины OH:Al можно выделить три зоны с разной скоростью и механизмом гидролиза.

Зона № 1. OH:Al $\approx 4,4$, pH $\geq 13,0$. Это область стабильных растворов, у которых равновесие устанавливается очень быстро.

Зона № 2. OH:Al $\approx 3,3 \div 4,4$, pH $\approx 9,3 \div 12,8$. Это зона, для которой зависимость «pH — время» представлена на рис. 5 (кривая а).

Зона № 3. OH:Al $\approx 3,01 \div 3,3$, pH $\approx 8,2 \div 9,3$ (рис. 5, кривые б, в). Согласно литературным данным^{24-26, 29-31, 33-65}, в растворах зоны № 1 доминируют мономерные алюминат-ионы.

В растворах зоны № 2 сразу после введения едкого натра, очевидно, образуются полимеры состава $[Al(OH)_4]_n(OH)_2^{(n+2)-}$ ^{31, 39-41, 78}. Миграция ветвей полимера приводит к постепенному отщеплению и накоплению гидроксил-ионов, поэтому pH раствора со временем увеличивается.

В зоне № 3 приготовление растворов приводит к довольно быстрому образованию смеси гидроокиси Al и полимеров типа $[Al(OH)_3]_n(OH)^-$ и $[Al(OH)_4]_n(OH)_2^{(n+2)-}$ (участок 1, 2 на рис. 5 б, в), первый из которых представляет собой мелкие коллоидные частицы. Переход этих полимеров в гидроокись алюминия (участки 2—3—4—5 на рис. 5 б, в) приводит к постепенному накоплению последней и OH⁻-ионов в растворе.

Расчет условных констант скоростей накопления или уменьшения (зона № 3) ионов OH⁻, проведенный по уравнению реакции I порядка для участков 1—2, приводит к значениям констант, соответственно равным $(5,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$, $(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ и $(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Константы скорости, вычисленные по данным рис. 5 (б и в), в пределах ошибок определения равны между собой. Это вполне закономерный факт, так как кривые рис. 5 (б и в), характеризуют поведение систем одной зоны.

Скотфорд и Гластонбери ¹⁵⁰ изучали влияние температуры на скорость

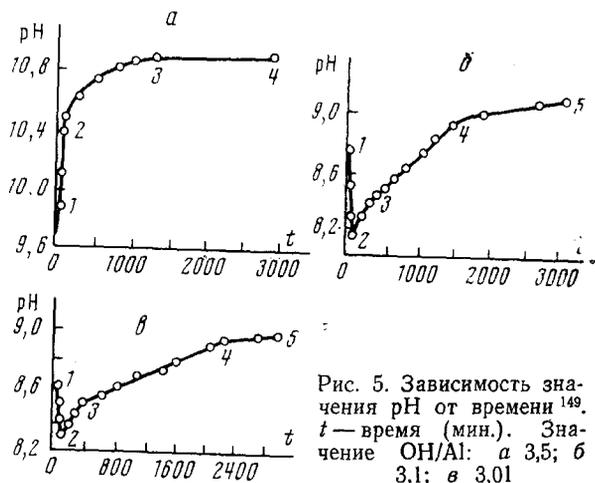
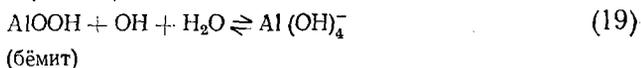
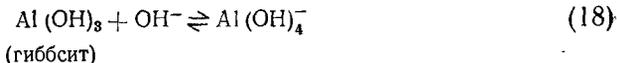


Рис. 5. Зависимость значения pH от времени ¹⁴⁹. t — время (мин.). Значение OH/Al: а 3,5; б 3,1; в 3,01

растворения гиббсита и бемита в растворах NaOH при температурах от 25 до 100°. Протекающие в данном случае реакции авторы представили следующим образом:



Значения энергий активации этих прямых реакций рассчитывались с использованием только начальных скоростей растворения и оказались соответственно равными $(30,6 \pm 0,9)$ и $(29,4 \pm 1,3)$ ккал/моль.

Величина теплового эффекта реакции (18), по данным Сато ¹⁵¹, лежит в пределах от 5,88 до 7,34 ккал/моль. Однако в литературе обычно используется более высокое значение этого эффекта $\sim 7,3$ ккал/моль, установленное Расселом ³⁷, который также оценил тепловой эффект реакции растворения бемита $\sim 4,8$ ккал/моль. Используя эти данные и значения энергий активаций для прямых реакций (18 и 19), авторы работы ¹⁵⁰ оп-

ределили значения энергий активации для обратных реакций: 23 и 25 ккал/моль соответственно для гиббсита и бемита.

Высокие значения энергий активаций как прямых, так и обратных реакций указывают на то, что процессы выщелачивания глинозема и разложения алюминатных растворов протекают в кинетическом режиме, а не в диффузионном, как ошибочно считал Геррман¹³, взгляды которого на природу алюминатных растворов были подвергнуты критике, в частности, Кузнецовым²².

Предложенный в работе¹⁵⁰ метод расчета энергии активации по температурной зависимости начальной скорости растворения глинозема позволяет избежать трудностей, связанных с обратимостью реакций (18, 19) и с необходимостью нахождения истинных констант скоростей. Тем более, что для определения таких констант нужно найти кинетические уравнения, достоверно описывающие сложный механизм растворения или осаждения глинозема. К тому же, определение энергии активации по температурной зависимости константы скорости требует гарантии постоянства состава компонентов раствора и твердой фазы при различных температурах. Однако в данном случае это условие, очевидно, не будет выполняться, так как состав и структура алюминат-ионов может зависеть от температуры^{23, 30}. Кроме того ошибочная величина энергии активации может быть получена из температурной зависимости скорости реакции, если при разных температурах площадь поверхности донной фазы будет существенно различаться даже через одинаковые промежутки времени.

Последнее обстоятельство, вероятно, и обусловило найденное ранее^{152, 153} заниженное значение энергии активации реакции растворения гиббсита и щелочи, равное 23,8 ккал/моль, так как для ее определения использовалась температурная зависимость скорости реакции, определенной через большие промежутки времени, когда площадь поверхности глинозема сильно изменялась.

Приведенная в работе¹⁵⁴ величина энергии активации оказалась еще ниже, 19,6 ккал/моль. Это значение было рассчитано с помощью следующих эмпирически установленных кинетических уравнений, связывающих скорость реакции с площадью твердой фазы и составом алюминатного раствора:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 A_t \left(\frac{x_{\infty} - x_t}{a_{\infty} + x_{\infty}} \right)^2 \quad (20)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A_t (x_{\infty} - x_t)^2 \quad (21)$$

где $k_2 = k_1 (a_{\infty} + x_{\infty})^2$, x_t , x_{∞} — молярные концентрации алюминия в момент времени t при равновесии, a_{∞} — молярная концентрация натрия, выраженная в виде NaOH при равновесии, A_t — поверхность твердой фазы во время t , k_1 и k_2 — константы скорости.

Теоретическое обоснование использования уравнений (20) и (21) в работе¹⁵⁴ не представлено, и некоторые из причин, объясняющие недостаточную обоснованность выбора этих уравнений, частично рассмотрены выше и более подробно разобраны Скотфордом и Гластонбери¹⁵⁶. Они пересчитали данные работ¹⁵²⁻¹⁵⁴ с помощью метода начальных скоростей растворения и установили, что полученные значения энергий активаций реакции растворения гиббсита в щелочи близки к найденной ими величине (30,6 ± 0,9) ккал/моль. Причем энергия активации практи-

чески не зависит от первоначального размера частиц твердой фазы (20—120 мк) и от концентрации щелочи (30—210 г/л Na₂O).

Несмотря на довольно большое число работ, посвященных вопросам кинетики выщелачивания глинозема и разложения алюминатных растворов^{1, 2}, большинство деталей механизма этих процессов до сих пор не ясны. Окончательное установление структуры алюминат-ионов в различных условиях в значительной мере будет способствовать пониманию процессов, происходящих в метастабильных алюминатных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Лайнер, Производство глинозема, Металлургиздат, М., 1961.
2. С. И. Кузнецов, В. А. Деревянки, Физическая химия глинозема по способу Байера, М., 1964.
3. F. G. Mahin, D. S. Ungraham, O. I. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **35**, 30 (1913).
4. R. Fricke, Ztschr. Electrochem., **26**, 129 (1920).
5. В. Д. Дьячков, О. С. Кожухова, ЖОХ, **8**, 1139 (1936).
6. Ф. Ф. Вольф, В сб. Уральский алюминиевый комбинат, Metallurgizdat, 1934, стр. 105.
7. И. И. Искольдский, Химия растворов алюминиевой промышленности, ОНТИ, НКТП, 1937.
8. N. Dhar, N. Chatterji, Chem. News., **121**, 254 (1920).
9. N. Dhar, N. Chatterji, Там же, **28**, 236 (1921).
10. N. Dhar, S. Chosh, Ztschr. anorg. allg. Chem., **152**, 405 (1926).
11. N. Dhar, K. Sen, J. Phys. Chem., **27**, 377 (1923).
12. E. Calvet, H. Thibon, A. Maillard, Bull. Soc. Chim. France, **17**, 1308 (1950).
13. E. Herrmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **274**, 81 (1953).
14. В. Д. Пономарев, Изв. АН Каз.ССР, 1957, вып. 1 (12), 57.
15. W. Blum, J. Am. Chem. Soc., **35**, 149 (1913).
16. J. Hyldebrand, Там же, **35**, 863 (1913).
17. D. Britton, Hydrogen Ions, London, 1920, vol. 2.
18. Ф. Н. Строков и др., Труды Гос. ин-та прикл. химии, **32**, 95 (1940).
19. T. G. Pearson, The Chemical Background to the Aluminium Industry, Monograf, № 3, L., 1955.
20. С. И. Кузнецов, Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин, ЖПХ, **30**, 357 (1957).
21. С. И. Кузнецов, Сб. трудов по вопросам природы алюминатных растворов, Л., 1959, стр. 4.
22. С. И. Кузнецов, Цв. металлы, 1963, № 8, 48.
23. J. R. Glastonbury, Chem. a. Ind., **1969**, № 5, 121.
24. J. D. Hem, C. E. Roberson, Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1827—A, Washington, 1967.
25. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants, L., 1964.
26. E. Berecz, L. Szita, ICSOBA, 1969, B11 and Kohászati Lapok, **103**, 37 (1970).
27. Extraktive Metallurgy of Aluminium, N. Y., 1962, vol. 1, стр. 38.
28. Ю. Н. Тюрин, В. Д. Бадич, В сб. Химия и технология глинозема, «Наука», Новосибирск, 1971, стр. 339.
29. И. А. Дибров, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1965.
30. Г. З. Мальцев, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1965.
31. Т. Я. Коненкова, Кандид. диссерт., Ленингр. гос. пед. ин-т им. Герцена, 1971.
32. Ю. А. Волохов, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1971.
33. Р. П. Матвеева, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1968.
34. А. Е. Ферсман, Геохимия, Госхимиздат, 1939, 4, стр. 78.
35. Б. П. Никольский, В. Я. Парамонова, ЖПХ, **2**, 687 (1931).
36. E. Gergman, L. Stipetic, Ztschr. anorg. allg. Chem., **262**, 258 (1950).
37. A. S. Russel, J. D. Edwards, C. S. Taylor, J. of Metals, October, **1952**, 1123.
38. S. Lacroix, Ann. Chim. (France), **4**, 5 (1949).
39. L. A. Carreira, V. A. Maroni, I. W. Swaine, R. C. Plumb, J. Chem. Phys., **45**, 2216 (1966).
40. В. Е. Миронов, А. Н. Павлов, Н. И. Еремин, Т. Я. Коненкова, Цв. металлы, **1969**, № 7, 56.
41. Л. Н. Павлов, Н. И. Еремин, Т. Я. Коненкова, В. Е. Миронов, Там же, **1969**, № 8, 56.
42. G. Caraga, G. Vespignani, Gass. Chim., (Ital.), **30**, 35 (1900).

43. R. Slade, W. Polack, *Trans. Faraday Soc.*, **10**, 150 (1914).
44. J. Heyrovsky, *J. Chem. Soc.*, **1920**, 1013.
45. J. Heyrovsky, *Chem. News*, **125**, 198 (1922).
46. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, Л., 1936.
47. R. Scholder, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **43**, 225 (1936).
48. C. Brosset, *Acta chem. Scand.*, **6**, 910 (1952).
49. C. Brosset, G. Biederman, L. G. Sillen, Там же, **8**, 1917 (1954).
50. L. G. Sillen, *Hydrolytic Aqueous Species. Lecture*, Houston, Texas, November, 1962.
51. L. G. Sillen, *Pure and Appl. Chem.*, **17**, 55 (1968).
52. E. R. Lippincott, J. E. Psellos, M. C. Thobin, *J. Chem. Phys.*, **20**, 536 (1952).
53. K. F. Jahr, H. Plaetschke, *Naturwiss.*, **38**, 302 (1951).
54. K. H. Gayer, L. C. Thompson, O. T. Zajcek, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1268 (1958).
55. M. Raupach, *Austr. J. Soil. Res.*, **1**, 28 (1963).
56. W. Feitkecht, P. Shindler, *Pure and Appl. Chem.*, **6**, 130 (1963).
57. K. F. Jahr, J. Pernoll, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **69**, 221 (1965).
58. K. F. Jahr, J. Pernoll, Там же, **69**, 226 (1965).
59. K. Sakamoto, *Extractive Metallurgy of Aluminium*, N. Y., 1962, vol. 1, стр. 175.
60. D. E. O'Reily, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1007 (1960).
61. H. Haraguchi, S. Fujiwara, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3467 (1969).
62. P. Lanaspéze, et Ch. Eyraud, *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, 313 (1960).
63. R. J. Moolenaar, J. O. Evans, L. D. McKeevar, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3629 (1970).
64. Yoshio Masaki, Waki Hirohiko, Ishubashi Nobuhiko, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1365 (1970).
65. T. Stefanowicz, C. Kisiak, *Roczn. Chem.*, **46**, 1209 (1972).
66. Sato Taichi, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **376**, 205 (1970).
67. M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, 1970.
68. К. А. Бурков, Л. С. Лилич, В сб. Проблемы современной химии координационных соединений, изд. ЛГУ, 1970, вып. 2, стр. 144.
69. Л. Н. Ни, Е. А. Копылова, И. В. Захарова, Ю. Ф. Ключников, *Ж. прикл. спектроск.*, АН БССР, Минск, 1971, Дел. № 3660—71.
70. Л. П. Ни, Е. А. Копылова, Ю. Ф. Ключников, В сб. Тезисы докладов конф. по щелочной гидрометаллургии, Алма-Ата, 1972, стр. 19.
71. Научно-техн. отчет № 72020200, Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1972.
72. Л. Г. Романов, Л. П. Ни, В сб. Новые процессы в глиноземном производстве, «Наука», Алма-Ата, 1972, т. 47, стр. 3.
73. G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 403 (1962).
74. G. Johansson, Там же, **20**, 505 (1966).
75. Н. И. Бражников, В сб. Контрольно-измерительные ультразвуковые приборы, Цинтиэлектрон, 1960, стр. 49.
76. Г. Герцберг, Колебательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
77. W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **14**, 305 (1946).
78. R. C. Plum, J. W. Swaine, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2057 (1964).
79. Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967.
80. R. Larsson, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1923 (1964).
81. В. Е. Миронов, Докт. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1963.
82. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968.
83. В. А. Колесова, Я. И. Рыскин, И. В. Гусева, *Неорг. материалы*, **4**, 1822 (1968).
84. Л. Г. Романов, Л. П. Ни, см.⁷⁰, стр. 6.
85. H. Baldwin, H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **33**, 206 (1960).
86. J. A. Jackson, J. F. Lepons, H. Taube, Там же, **32**, 553 (1960).
87. R. E. Connick, D. N. Fiat, Там же, **39**, 1349 (1963).
88. L. D. Supran, N. Sheppard, *Chem. Commun.*, **1967**, 832.
89. J. W. Akitt, N. N. Greenwood, B. C. Khandelwall, G. D. Lester, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1972**, 604.
90. Г. З. Мальцев, Г. В. Малинин, В. П. Машовец, *Ж. структ. химии*, **6**, 378 (1965).
91. O. Jardetzky, J. E. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 318 (1960).
92. V. S. Griffiths, G. Socrates, *J. Mol. Spectrosc.*, **27**, 358 (1968).
93. К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова, В кн. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1964.
94. R. K. Nanda, S. Aditia, *Ztschr. Phys. Chem.*, **35**, 139 (1962).
95. З. И. Берестнева, В. А. Каргин, *ЖФХ*, **8**, 800 (1936).
96. F. Naguard, M. Prior, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2295 (1961).
97. Р. Бейтс, Определение рН, «Химия», Л., 1968.

98. L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants*, L., 1971.
99. C. Biederman, L. Sillen, *Arkiv. Kemi.*, **5**, 425 (1953).
100. Ф. Россотти, X. Россотти, *Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах*, «Мир», М., 1965.
101. L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, **8**, 299 (1954).
102. L. G. Sillen, Там же, **8**, 318 (1954).
103. S. Niiatanen, L. G. Sillen, Там же, **8**, 1607 (1954).
104. R. E. Mesmer, C. F. Baes, *Inorg. Chem.*, **10**, 2290 (1971).
105. Я. Бьеррум, *Образование аминов металлов в водных растворах*, ИЛ. М., 1961.
106. R. C. Turner, *Canad. J. Chem.*, **47**, 2521 (1969).
107. Hitoshi Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2463 (1970).
108. R. C. Plumb, *J. Phys. Chem.*, **66**, 866 (1962).
109. H. Brintzinger, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **256**, 98 (1948).
110. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, «Химия», Л.—М., 1966.
111. С. И. Кузнецов, *Производство глинозема*, Вопросы физической химии, Металлургиздат, Свердловск, 1956.
112. Е. В. Хамский, В сб. *Кристаллизация и свойства кристаллических веществ*, «Наука», Л., 1971, стр. 3.
113. К. П. Мищенко, Докт. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1953.
114. С. И. Кузнецов, В. М. Новоженев, Ф. Ф. Федяев, *Ж. прикл. химии*, **40**, 897 (1967).
115. С. С. Воюцкий, *Курс коллоидной химии*, 1964.
116. И. Т. Михайлов, Фэн Жау, *Вестник Ленингр. Гос. университета*, **16**, 22 (1960).
117. Б. С. Крумгальз, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1965.
118. Л. Гамметт, *Основы физической органической химии*, «Мир», М., 1972.
119. Е. П. Функ, *ЖФХ*, **6**, 899 (1936).
120. *Научно-технический отчет № 71054904*, Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1971.
121. С. И. Кузнецов, А. М. Эпштейн, *Электролитическое производство алюминия*, Металлургиздат, 1953.
122. В. Е. Миронов, *Усп. химии*, **4**, 39 (1970).
123. А. И. Малахов, А. И. Форменов, В. И. Грачев, *Цв. металлы*, 1972, № 3, 23.
124. И. А. Дибров, В. П. Машовец, М. К. Федоров, *Ж. прикл. химии*, **36**, 1250 (1963).
125. И. А. Дибров, В. П. Машовец, Р. П. Матвеева, Там же, **37**, 29 (1964).
126. И. А. Дибров, Г. З. Мальцев, В. П. Машовец, Там же, **37**, 1920 (1964).
127. И. А. Дибров, Р. П. Матвеева, В. П. Машовец, Там же, **37**, 2316 (1964).
128. Г. З. Мальцев, В. М. Машовец, Там же, **38**, 92 (1965).
129. Н. М. Барон, Т. А. Баранова, Р. П. Матвеева, Там же, **38**, 185 (1965).
130. Н. В. Пенкина, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1964.
131. В. П. Машовец, Б. С. Крумгальз, И. А. Дибров, Р. П. Матвеева, *Ж. прикл. химии*, **38**, 2342 (1965).
132. В. П. Машовец, И. А. Дибров, Б. С. Крумгальз, Р. П. Матвеева, Там же, **38**, 2344 (1965).
133. В. П. Машовец, В. В. Курочкина, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, М. К. Федоров, Там же, **40**, 2587 (1967).
134. И. Н. Максимова, В. П. Машовец, В. Ф. Юшкевич, Там же, **40**, 2717 (1967).
135. В. П. Машовец, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, М. К. Федоров, Там же, **41**, 421 (1968).
136. В. П. Машовец, В. В. Курочкина, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, М. К. Федоров, Там же, **41**, 603 (1968).
137. В. П. Машовец, Л. В. Пучков, Р. П. Матвеева, Т. А. Баранова, *Цветная металлургия*, **2**, 60 (1969).
138. В. П. Машовец, Л. В. Пучков, Т. А. Баранова, М. Е. Лапидус, *Ж. прикл. химии*, **43**, 183 (1970).
139. В. П. Машовец, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, Там же, **44**, 343 (1971).
140. В. П. Машовец, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, В. В. Курочкина, Там же, **44**, 339 (1971).
141. О. Х. Чахальян, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1971.
142. В. П. Машовец, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, Р. П. Матвеева, *Тр. Всес. НТК по термодинамике, ЛТИХП, Л.*, 1970, стр. 248.
143. F. D. Rossini, *Selected values of chemical Thermodynamic properties*, Print Office, Washington, 1952, vol. 1.
144. V. B. Parker, *Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes*, Nation Stand. Refer. Data, Ser. NBS-2, Category S-T, April, 1965, vol. 1.

145. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема, ред. Ю. В. Баймаков, Я. Е. Конторович, «Металлургия», М., 1970.
146. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965.
147. Г. И. Микулин, В сб. Вопросы физической химии растворов электролитов, ред. Г. И. Микулин, «Химия», Л., 1968, стр. 8.
148. Справочник химика, «Химия», М.—Л., 1964, Том 3.
149. Н. И. Смиронов, Ю. А. Волохов, Н. И. Еремин, В. Е. Миронов, В сб. Исследования в области неорганической технологии, «Наука», Л., 1972, стр. 251.
150. R. F. Scotford, J. R. Glastonbary, *Canad. J. Chem. Eng.*, **49**, 611 (1971).
151. C. Sato, *Extractive Metallurgy of Aluminium*, 1962, vol. 1, стр. 71.
152. J. R. Glastonbary, Kinetics of Gibbsite Extraction, *Advances in Extractive Metallurgy, Symposium London, Institute Mining and Metallurgy*, 1967, 908.
153. J. R. Glastonbary, Ph. D. Thesis, University of Sydney, 1966.
154. B. J. Elson, T. G. Pearson, M. Whyt, The Physical and Chemical Properties of Sodium Aluminate Solutions, Part III, Extraction, *British Aluminium Co. Report No. R. L. 57/26*, 1957, Released to authors in 1968.

Всесоюзный Научно-исслед. и прикладной ин-т алюминиевой, магниевой и электродной промышленности
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета