

УДК 547.313.2-31

© 1991 г.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АНИОННITY

Капустин А. Е.

В настоящем обзоре сведены воедино данные о неорганических веществах, проявляющих основные и анионообменные свойства. Обсуждена зависимость силы и числа основных центров от структуры.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2685
II. Терминология	2686
III. Определение основных свойств анионитов	2686
IV. Двойные гидроксиды	2689
V. Природные двойные гидроксиды	2705
VI. Обраценные цеолиты	2708
VII. Меркарбид	2709
VIII. Гетерополярные соли	2711
IX. Углеродные анионообменные материалы	2712
X. Другие аниониты	2712

I. ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные материалы широко используются в самых различных сферах человеческой деятельности. Особенно важное значение ионообменные процессы приобретают в связи с попытками создания безотходных технологий и замкнутых технологических схем.

Необходимость подготовки и очистки воды, очистки сточных вод и воздуха от вредных примесей, получения чистых веществ — все это на протяжении последних 50 лет стимулировало развитие научных исследований в области ионного обмена и создания новых ионитов. Не менее интенсивно проходила разработка технологии промышленного производства различных ионообменников. Лавинообразно росло число публикаций по синтезу и производству ионитов, по теории и практике ионного обмена, появились и обобщающие монографии (см., например, [1-3]).

Следует отметить, что основой для столь бурного развития послужили успехи в области высокомолекулярных соединений. Подавляющее большинство изученных ионообменников, не говоря уже об ионитах, используемых в промышленности, — это ионообменные материалы на основе органических полимеров.

Уместно вспомнить, что впервые процесс ионного обмена был обнаружен и изучен на соединениях неорганического характера — почвах и грунтах, глинах и цеолитах. Новым толчком к развитию ионного обмена на неорганических материалах послужил прогресс в области ядерной энергетики и радиохимии. Возникла необходимость создания ионообменных материалов с высокой термической и радиационной стабильностью. Кроме того, стало очевидным, что разработка полимерных материалов с более термо- и радиостабильными функциональными группами не яв-

ляется перспективной [4], так как стабильность ионита определяется стабильностью собственно полимерной матрицы [5].

К настоящему времени уже накоплен и систематизирован материал о свойствах таких соединений, как алюмосиликаты, оксиды и гидроксиды, сульфиды, фосфаты, соли гетерополикислот, ферроцианиды, оксиды графита и сложные оксигидраты [6, 7]. Особенно хорошо изучены алюмосиликатные ионообменные соединения — цеолиты [8, 9].

Однако и цеолиты, и другие, перечисленные выше, соединения почти все являются веществами кислотного характера, т. е. относятся к катионообменникам. Неорганические же аниониты гораздо менее известны и, как можно судить по публикациям, еще нигде в промышленности не использовались.

Желание собрать воедино и систематизировать сведения о неорганических анионитах и послужило стимулом для написания данной работы.

II. ТЕРМИНОЛОГИЯ

В традиционном понимании [10—12] «анионит» — это ионит, содержащий закрепленные ионы (или ионогенные группы) и обменивающий анионы. При этом обязательно указывают, что иониты представляют собой двухфазную гетерогенную систему, способную к диссоциации, содержащую фиксированные ионы и т. д.

Однако приведенное определение не является всеохватывающим. В общем случае все аниониты являются твердыми основаниями (аниониты в солевой форме можно считать потенциальными твердыми основаниями). Твердым основанием может быть названо вещество, являющееся акцептором протонов или донором электронов [13].

Мы будем называть анионитом твердое нерастворимое вещество, обладающее основными центрами бренстедовского или льюисовского типа и проявляющее основные свойства в широком диапазоне рН. Предполагается, что основная форма анионита может быть получена из солевой методом ионного обмена.

Полная характеристика анионита должна включать в себя следующие параметры:

- 1) полную концентрацию (ммоль/г) основных центров в сопоставлении с максимальной теоретически возможной величиной;
- 2) концентрацию основных центров на поверхности анионита и в его объеме;
- 3) распределение основных центров по силе;
- 4) физико-химические свойства (удельная поверхность, объем и радиус пор, химическая, термическая и радиационная стабильность, доступность центров, связанная со стерическими факторами);
- 5) ионообменные свойства (вид изотерм, коэффициенты и ряды селективности).

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АНИОНИТОВ

Чтобы получить представление об основных свойствах твердых тел, необходимо знать общее количество основных центров, их природу и распределение по силе.

Твердое основание способно переводить адсорбированную молекулу кислотного характера в сопряженную основную форму. Основный центр может быть акцептором протонов, принимая их от адсорбированной молекулы (бренстедовский основный центр), или донором электронов, передавая их адсорбированной молекуле (льюисовский основный центр).

Наиболее полную информацию о состоянии поверхности дает индика-

Таблица 1

Индикаторы, используемые для получения информации об основных свойствах твердых тел [7]

Индикатор	Цвет		pK_a
	кислотной формы	основной формы	
Бромтимоловый синий	Желтый	Зеленый	7,2
2,4,6-Тринитроанилин	»	Оранжевый	12,2
2,4-Динитроанилин	»	Фиолетовый	15,0
4-Хлор-2-нитроанилин	»	Оранжевый	17,2
4-Нитроанилин	»	»	18,4
4-Хлоранилин	Бесцветный	Розовый	26,5

торный метод. При адсорбции электронейтрального кислого индикатора в неполярном растворителе на твердом основании изменяется цвет индикатора — появляется окраска, характерная для сопряженной основной формы. Это свидетельствует о наличии центров, основная сила которых достаточна для передачи электронов молекуле кислоты.

Последовательно адсорбируя на свежем образце индикаторы с различным значением pK_a , можно получить качественную картину распределения основности.

Для количественного определения концентрации основных центров (выражаемой обычно в миллимолях на единицу веса или единицу поверхности) используют титрование суспензии порошка твердого основания в неполярном растворителе раствором кислоты. Количество кислоты, необходимое для перехода индикатора в кислотную форму, соответствует числу центров, основная сила которых меньше pK_a индикатора, используемого при титровании. Пользуясь набором индикаторов, можно получить распределение числа центров по основной силе (табл. 1).

Основной недостаток индикаторного метода заключается в том, что основность определяют в той или иной конкретной среде, а при изменении условий и концентрации, и распределение основных центров могут стать существенно другими. Кроме того, крупные молекулы-индикаторы не способны проникать к центрам, находящимся внутри мелких пор [9]. На наш взгляд, это ограничение не является существенным, так как более важно, чтобы основные центры были доступны для титрующего агента — кислоты, а для наблюдения перехода индикатора вполне достаточно его количества, адсорбированного на внешней поверхности. Так, результаты, полученные как путем титрования меркаридов бензойной кислотой в присутствии бромтимолового синего, так и другими способами, близки, хотя этот индикатор совершенно не способен проникать в поры меркарида.

Более существенным ограничением индикаторного метода, как нам кажется, является его непригодность для определения основных свойств твердых анионитов, если последние находятся в формах, отличных от гидроксильной. Если бренстедовские центры находятся в гидроксильной форме, индикаторным методом можно найти суммарную бренстедовскую и льюисовскую основность, а в противоположном случае, только льюисовскую основность.

Титрование с использованием водных растворов кислот позволяет определить общее количество основных центров, причем титрованию могут подвергнуться и бренстедовские центры, находящиеся в солевых формах. При этом нужно быть уверенным, что средство кислоты, применяемой в качестве титрующего агента, к аниону значительно сильнее, чем к про-

тивоину, в противном случае устанавливается равновесие и найденное таким способом число центров окажется заниженным. Конечно, в этом случае следят не за изменением рН среды, а за содержанием анионов в растворе.

При кислотном титровании необходимо убедиться, что не происходит разрушения твердого каркаса.

Концентрацию бренстедовских основных центров на поверхности твердого тела можно оценить по результатам обмена гидроксилов поверхности с анионами из растворов солей.

Если число центров определяют у нового вещества, требуется провести по меньшей мере несколько измерений с различными растворами, содержащими различные ионы, так как селективность анионитов может быть неодинакова.

Этим методом иногда удается определить число центров твердого тела в различных анионных формах; при этом сохраняются такие же ограничения, как и при водном титровании кислотами.

Методы калориметрического титрования позволяют определять основность, наблюдая за подъемом температуры, вызванным выделением тепла в результате реакции анионита с кислотой в жидкой фазе.

При использовании гравиметрических методов в качестве адсорбента применяют газообразные соединения кислотного характера — фенол, углекислый газ. После адсорбции при заданном давлении и температуре анионит подвергают десорбции и количество десорбированной кислоты определяют методами ДТА [12] или хроматографии [11].

Калориметрические и гравиметрические методы позволяют находить количество основных центров льюисовского типа и центров бренстедовского типа в ОН-форме. Гравиметрические способы, кроме того, дают качественную картину распределения центров по силе, которая может послужить основой и для количественных расчетов [11, 12].

Важную информацию об основности анионитов могли бы дать спектральные методы. По спектрам (ИК, УФ, ЭПР) адсорбированных на анионитах кислых веществ можно судить о характере их взаимодействия с основными центрами. При взаимодействии адсорбированных молекул с льюисовскими основными центрами и с гидроксилами спектры должны получаться разными. Однако в литературе не удалось обнаружить сведений об исследовании основных свойств твердых веществ спектральными методами.

Таким образом, общего метода, пригодного во всех случаях для определения природы, силы и числа основных центров, пока не существует. Особенно сложно обстоит дело, если анионит находится в солевой форме. Для полной оценки основности анионитов необходимо последовательно применять несколько методов. На наш взгляд, исследование основных свойств твердых тел должно включать следующие последовательные этапы:

- 1) перевод анионита в ОН-форму (контроль за полнотой перевода можно осуществлять, например, с помощью элементного анализа);
- 2) определение одним из методов общей основности;
- 3) определение одним из методов бренстедовской основности;
- 4) определение индикаторным методом распределения основных центров по силе;
- 5) перевод бренстедовских центров в солевую форму (с контролем полноты перевода);
- 6) определение индикаторным методом распределения льюисовских основных центров;
- 7) определение на основании баланса распределения по силе бренстедовских основных центров.

Число основных центров выражают в моль/г или в экв/г, мы будем пользоваться размерностями, приводимыми в оригинальных работах.

Подавляющее большинство неорганических анионитов является продуктами изоморфного замещения в кристаллической решетке. Замена одного элемента другим, обладающим более высокой степенью окисления, приводит к возникновению избыточного положительного заряда, для компенсации которого требуется анион. Такое строение имеют многие соединения, относимые, по современной классификации, к различным классам: смешанным гидроксидам, цианидам, нерастворимым солям, обращенным цеолитам. Мы также будем придерживаться традиционной классификации, хотя по многим свойствам упомянутые соединения близки, в частности, для них характерны сходные зависимости между структурой и свойствами.

IV. ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Двойные гидроксиды — самый распространенный класс неорганических анионитов. Известно очень много представителей этого класса, они довольно подробно исследованы и уже начинают находить промышленное применение. К гидроксидам примыкает и класс смешанных оксидов, поскольку большую часть двойных оксидов получают из двойных гидроксидов, а главное, оксиды, которые образуются при прокаливании двойных гидроксидов, обладающих основными свойствами, также имеют значительное число основных центров. Кроме того, невозможно провести четкую границу между оксидами и гидроксидами, как, впрочем, и между смешанными оксидами и солями.

После того, как было обнаружено, что при соосаждении гидроксидов металлов из смеси растворов их солей образуется новая фаза — двойной гидроксид, обладающий анионообменными свойствами [13, 14], — исследования в этом направлении были продолжены в работах [15—19].

Для удобства рассмотрения разделим двойные гидроксиды на три группы:

1) гидроксиды, состоящие из ионов металлов, степени окисления которых различаются на единицу, например $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6$;

2) гидроксиды, степени окисления металлов в которых различаются больше, чем на единицу, например $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$;

3) гидроксиды, степени окисления металлов в которых одинаковы, например $\text{MgNi}(\text{OH})_6$.

Существуют и более сложные гидроксиды, содержащие три и более катионов металлов с различными степенями окисления [20], однако их вполне можно рассматривать как совокупность указанных двойных гидроксидов.

Структуру и основные свойства сложных гидроксидов лучше всего изучать, рассматривая их как синтетические аналоги анионных глин. Все глины представляют собой слоистые соединения, построенные из оксидов металлов. Например, глины самого простого типа (каолины) включают два слоя: силикатный тетраэдрический и аллюминиатный октаэдрический. На краях и углах каждого слоя находятся гидроксильные группы, которые при погружении в раствор соли могут обмениваться с анионами, но возможен и обмен протонов на различные катионы. Поскольку катионный и анионный обмены происходят на одних и тех же группах, обменная емкость каолинов по отношению к катионам и анионам примерно одинакова [6].

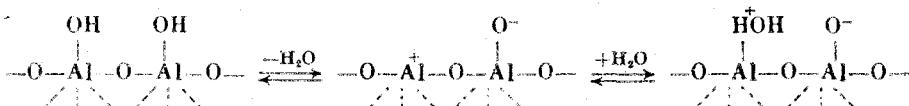
В силу того, что глинистые минералы, двойные и прочие гидроксиды имеют концевые гидроксильные группы, все они являются как катионитами, так и анионитами, и их ионообменные свойства определяются

в первую очередь pH среды:



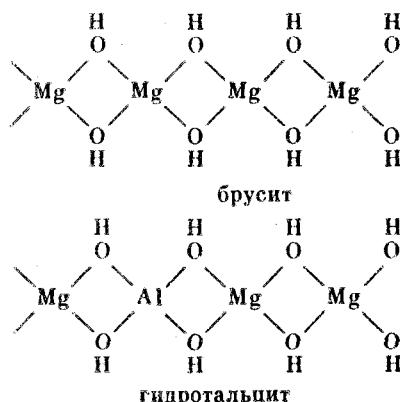
$$pH < 7 \quad pH > 7$$

Обменная емкость ионообменников, у которых обмен происходит на концевых группах, весьма невелика и пропорциональна величине поверхности. Основность таких нейтральных гидроксидов может повышаться при заполнении кислых центров, например, водой [7]:



Ионообменная емкость гидроксидов сильно возрастает при изоморфном замещении катионов металлов. Так, например, катионообменная емкость слоев такого типа, какие имеются в каолинах, может быть существенно повышена при замещении катионов Al^{3+} в октаэдрическом слое на Mg^{2+} или Fe^{2+} , а катионов Si^{4+} в тетраэдрическом слое на Al^{3+} . При этом слои приобретают отрицательный заряд, который компенсируется находящимися между слоями катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также молекулами сольватационной воды. Эти катионы могут быть замещены другими, что и определяет катионообменные свойства глинистых минералов. Ионообменная емкость зависит от степени изоморфного замещения, и в подавляющем большинстве случаев она значительно превышает величину, которая определяется только обменом на краях и углах. Анионные глинистые минералы в основном получают синтетическим путем, но они встречаются и в природе.

Гидроксиды, обладающие анионообменными свойствами, также могут быть получены изоморфным замещением катионов основных слоев. Естественно, что в этом случае степень окисления замещенных катионов должна быть больше, чем замещаемых. Например, гидротальцит можно получить путем изоморфного замещения ионов Mg^{2+} ионами Al^{3+} в молекуле брусита [15]



Из одних и тех же элементов можно получить как катионо-, так и анионообменник. Изоморфное замещение ионов Mg на Al приводит к возникновению избыточного положительного заряда, а следовательно, придает веществу анионообменные свойства, а замещение ионов Al на Mg в $Al(OH)_3$ позволяет получить катионообменник. Таким образом, всегда можно рассчитать степень замещения ионов, обеспечивающую максимальную анионообменную емкость. Обычно такая степень замещения со-

отвечает и наиболее стабильной структуре $M_x^{I}M_y^{II}(OH)_z$. Наименее сильными основными центрами обладают сложные гидроксиды, построенные из металлов с одинаковой степенью окисления. Их сила определяется лишь слабым индукционным влиянием, обусловленным смещением электронной плотности.

Существуют различные способы получения смешанных гидроксидов. Наиболее часто применяемым и хорошо разработанным способом является осаждение гидроксидов из растворов солей [21–31]. Жидкофазные методы синтеза анионных гидроксидов рассмотрены в обзоре [15]. Исходя из недостатков и преимуществ, рассмотренных в [15], предложена следующая методика синтеза анионных гидроксидов, близкая к оптимальной. Раствор солей металлов с концентрациями около 100 г/л, взятых в стехиометрических соотношениях, при перемешивании вливают в раствор, содержащий примерно двукратный избыток щелочи и карбонатов (конечное значение pH 8–10). Осадок кристаллизуется при нагревании в течение не менее 18 ч. Чем выше температура и больше время кристаллизации, тем выше качество продукта. При низких температурах возможно образование побочных, нежелательных фаз [32].

На свойства получаемых гидроксидов, особенно на их ионообменные свойства, могут оказывать влияние природа осадителя и раствора, скорость осаждения, природа используемых солей, интенсивность перемешивания и некоторые другие факторы. Варьируя эти параметры, можно повышать выход целевого продукта, улучшать его свойства, а главное – избегать образования побочных фаз. В качестве осадителя применяют растворы KOH, NaOH, Na_2CO_3 , аммиак. Их выбор требует обоснования. Например, присутствие сверхстехиометрического количества гидроксида натрия сильно увеличивает область кристаллизации двойного гидроксо-сульфата алюминия-кальция за счет сокращения области кристаллизации гидроксида алюминия [33]. Однако дальнейшее увеличение концентраций лития, натрия или калия может вызывать разрушение полученного соединения и переход компонентов в различные фазы [34].

Далеко не все двойные гидроксиды могут быть получены с использованием сильно основных осадителей. Медно-алюминиевые двойные гидроксиды образуются только в растворах гидрокарбонатов, так как при больших pH медь осаждается в виде гидроксокарбонатов [35]. Осаждение аммиаком имеет ограниченное применение из-за возможного комплексообразования.

Значение pH раствора сильно влияет на процесс осаждения гидроксидов: как правило, скорость осаждения и устойчивость образующихся соединений возрастают с увеличением pH [36], но, с другой стороны, селективность процесса снижается. Образование двойных гидроксидов и их солей может происходить в течение нескольких месяцев, а то и лет [37]. Наибольшая селективность достигается при осаждении разбавленными растворами щелочей или аммиака, взятых в стехиометрических количествах [38].

Интересные закономерности образования двойных гидроксидов проявляются при осаждении аммиаком [39]. На примере получения двойных гидроксидов цинка и хрома было обнаружено, что повышение температуры с 20 до 60° С приводит к появлению различных побочных фаз, как вследствие их параллельного образования, так и вследствие распада основной фазы. Соотношение осаждаемых реагентов меньше влияет на образование осадка, чем основность раствора; при различных pH из одного и того же раствора выпадают осадки с разным атомным соотношением Zn : Cr. Последнее зависит и от скорости процесса. В общем случае повышение температуры и снижение скорости процесса способствуют образованию побочных фаз вследствие более глубокого гидролиза.

Таблица 2

Литературные источники, содержащие сведения о способах и особенностях получения синтетических анионных двойных гидроксидов

M^{II}	M^I							
	Al	Cr	Fe	Sc	Zr	Zn	Co	In
Mg	+	[15]	[47]	[15]				
Zn	[49]	+	[50]					[48] [48]
Li	[51]							
Fe	[15]		[27]		[52]			
Co	[15]		[53]	[54]				
Ni	[55]	[15]	[56]					
Cu	[15]	[57]	[50]	[57]		[58]		[56]
Mn	[54]							
Ca	[59]	[48]						
Cd	[22]							
Sn	[60]	[60]						

Примечание. Знак «+» означает, что сведения приводятся во многих работах.

В работе [39] обнаружен также весьма интересный факт резкого повышения селективности образования двойного гидроксонитрата цинк-хрома при введении в реакционную смесь незначительного количества уксусной кислоты. Авторы не дают объяснения данному явлению; вполне возможно, что ацетат-ионы (или собственно уксусная кислота) являются анионами-аппликаторами. На это указывает также отсутствие в осадке аморфных цинк-хромсодержащих гидроксофаз.

С уменьшением концентраций осаждаемых солей и осадителя увеличивается степень сольватации получаемых гидроксидов [2], что также влияет на их свойства, в том числе на ионообменную емкость. Однако если в дальнейшем осадок подвергают старению [40] или термической обработке, то этот фактор не оказывает существенного влияния.

Природа осаждаемого металла определяет условия его осаждения. Так, в одних и тех же условиях происходит селективное осаждение двойных гидроксидов магния-алюминия, а образование смешанных гидроксидов никеля и кобальта сопровождается выделением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ [15].

Считается, что способность цинка образовывать двойные гидроксиды выражена слабо [13]. Тем не менее смешанные гидроксиды на основе цинка изучены очень подробно [41–46]. По изученности анионные гидроксиды на основе цинка уступают лишь синтетическому гидротальциту $[\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_z] \cdot X_n$. Вообще, подавляющее большинство синтезированных, изученных и описанных двойных гидроксидов представляют собой соединения на основе двух- и трехвалентных металлов. Двойные гидроксиды, содержащие щелочные металлы (кроме лития), исследованы не так подробно.

В табл. 2 показаны двойные гидроксиды, содержащие металлы M^I и M^{II} , основные свойства которых были изучены в указанных работах.

Представленные в табл. 2 двойные гидроксиды обладают анионообменными свойствами лишь при определенных соотношениях M^I/M^{II} и при условии, что они синтезированы с соблюдением некоторых требований. При нарушении этих требований и других соотношениях они могут проявлять не анионообменные, а катионообменные свойства или не образовываться вообще.

В табл. 3 приведены двойные гидроксиды, обладающие анионообменными свойствами, однако эти сведения взяты из патентной литературы, и к ним надо относиться с достаточной осторожностью.

Таблица 3

Литературные источники, содержащие сведения о синтетических двойных гидроксидах, обладающих анионообменными свойствами

M ^{II}	M ^I								
	Al	Fe	Cr	Sc	Y	Tl	In	B	Bi
Mg	+	[47]	[61]	[61]	[61]	[61]	[62]	[62]	
Ni	[63]	[64]	[63]						
Zn	[63]	[64]	+			[62]	[62]	[62]	
Ca	[67]	[64]	[64]						
Ba	[68]	[64]	[64]						
Cu	[64]	[65]	[64]			[69]			
Co	[66]	[66]	[64]						
Fe	[64]	[64]	[64]						
Mn	[70]					[71]			
Al	[62]	[62]	[62]				[62]	[62]	[62]
Cd									

Примечание. Знак «+» означает, что сведения приводятся во многих работах.

Далеко не при всех сочетаниях M^I–M^{II} возможно образование двойных гидроксидов, обладающих анионообменными свойствами. В частности, недопустимо, чтобы один из ионов Mⁿ⁺ был окислителем по отношению к M^{m+} (например, Fe³⁺/Mn²⁺). Кроме того, переходные металлы (Cr, Co, Ni и др.) хотя и образуют двойные гидроксиды, но это сопровождается побочным образованием оксидов, гидроксидов, карбонатов металлов, а также их смесей. Растворы, содержащие ионы, способные легко окисляться на воздухе, необходимо обрабатывать в инертной атмосфере.

Кроме солей в качестве исходных веществ для получения двойных гидроксидов можно использовать алкоголяты соответствующих металлов, а само осаждение проводить посредством щелочного гидролиза [72]. Все закономерности, описанные выше, должны соблюдаться и в этом случае, однако, используя алкоголяты соответствующих спиртов, можно пытаться формировать требуемую структуру еще в процессе синтеза [73].

Более перспективным является механохимический метод получения двойных гидроксидов. Так, гидроксиды на основе цинка и хрома получают [42, 46] либо перетиранием в течение дня при pH 4 пасты оксида цинка и соли хрома (причем соль хрома брали в избытке), либо механическим смешением сухого оксида цинка и хромового ангидрида [42]. В последнем случае смесь медленно увлажнялась при перетирании, после чего добавляли 16% воды от общей массы оксидов (эквивалентное количество). Свойства получаемых по этим методикам двойных гидроксидов неодинаковы: в частности, удельные поверхности различных образцов, приготовленных «сухим» способом, составили 5, 13 и 22 м²/г, а образцов, полученных методом осаждения, – 77 и 99 м²/г. Различными удельными поверхностями обладают также соосажденные гидроксиды, синтезированные при разных температурах (в случае гидротальцита это 120 м²/г при 65° С и 12 м²/г при 200° С [35]).

Самым перспективным способом получения сложных гидроксидов следует считать золь-гель-метод, применяемый для получения водных солей [28]. Удаление электролитов осуществляется путем разложения кислоты, образующейся при пропускании электрического тока. В результате разложения происходит образование соответствующих золей гидратированных оксидов.

Разумеется, наиболее подходящими исходными солями являются хлориды, иодиды и т. д. Окислительно-восстановительные потенциалы ме-

таллов также могут влиять на селективность процесса, однако, используя различные мембранны — полупроницаемые ионообменные и пористые кристаллические — можно получать гидроксиды различных металлов. Зольгель-методом были получены различные сорбенты на основе гидроксидов металлов [74–76], однако сообщений о синтезе сложных гидроксидов основного характера пока нет.

Щелочные металлы, кроме лития, образуют с соответствующими трехвалентными металлами гидроксометаллаты или двойные основные соли. Литий также образует соединения, обладающие основными и анионообменными свойствами, однако с иной структурой. Наиболее подробно изучено соединение на основе лития и алюминия $[LiAl_2(OH)_6]OH$ [24, 30]. Большинство исследователей склонны рассматривать его не как продукт изоморфного замещения одних катионов другими, а как продукт интервализирования ионов лития в решетку гидроксида алюминия [51]. Гидроксид лития-алюминия может быть получен как традиционным методом осаждения [77], так и посредством твердофазного синтеза с использованием кристаллического $Al(OH)_3$, и гидроксида лития [51] или соответствующих солей [78]. Количественный выход продукта достигается только в случае впитывания $LiOH$ в частицы $Al(OH)_3$. Оптимальное соотношение жидкой и твердой фаз составляет 5 : 1 [79]. Менее стабилен гидроксид $Li_2Al_2(OH)_8$ [80], который также проявляет анионообменные свойства.

Теоретически обменная емкость двойных гидроксидов может достигать значительных величин — в случае гидроксидов легких металлов до 5 мэкв/г. Указанная в работе [81] величина анионообменной емкости составила 3 мэкв/г (Mg , Al). Однако реальные значения существенно отличаются от теоретических.

Рассмотрим, вследствие чего у двойных гидроксидов появляются анионо- или катионообменные свойства.

Если в полимерный гидроксидный слой изоморфно ввести катионы металлов, заряд которых меньше, чем у исходных катионов (например, в $Al(OH)_3$ часть Al^{3+} заместить на Mg^{2+}), то слой приобретет общий отрицательный заряд и станет проявлять катионообменные свойства. Если, напротив, в гидроксидный слой ввести катионы с более высокими зарядами (например, в $Mg(OH)_2$ часть Mg^{2+} заместить на Al^{3+}), то положительно заряженный слой приобретает анионообменные свойства.

Совершенно очевидно, что ионообменная емкость должна зависеть от степени изоморфного замещения; двойной гидроксид металлов, находящихся в различной степени окисления, может быть как катионо-, так и анионообменником. Наличие ионообменных центров определяется смещением электронной плотности и перераспределением зарядов [82]. Существует оптимальная степень изоморфного замещения, при которой достигается максимальная ионообменная емкость.

Хотя образование литий-алюминиевого гидроксида происходит не за счет изоморфного замещения, а за счет расположения ионов Li^+ между двумя слоями $Al(OH)_3$, что приводит к возникновению положительного заряда [77], все рассуждения о связи изоморфного статистического замещения с силой и числом основных и кислотных центров остаются справедливыми и в этом случае. Для гидроксидов других щелочных металлов характерно уже настоящее изоморфное замещение [83–86].

Примерный вид зависимости кислотно-основных свойств двойного гидроксида от его состава представлен на рис. 1. Суммарная или наблюдаемая обменная емкость характеризуется, например, pH солевого раствора при погружении ионита, определяющимся катионо- и анионообменными реакциями.

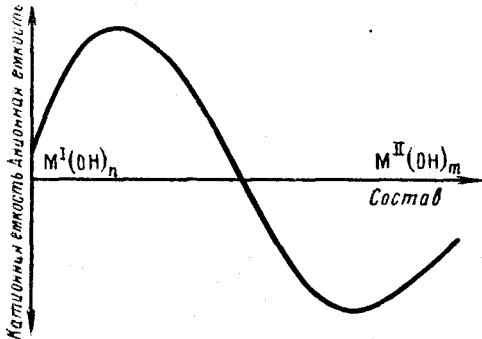


Рис. 1

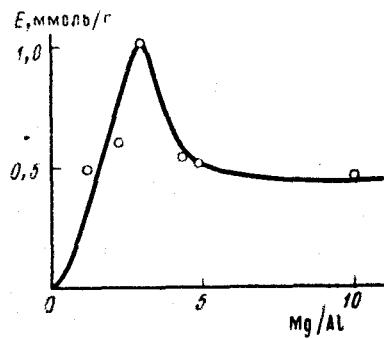


Рис. 2

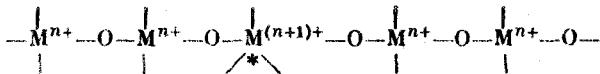
Рис. 1. Зависимость ионообменной емкости сложного гидроксида от его состава
Рис. 2. Зависимость основной емкости гидроксида магния-алюминия от состава [87]

Зависимость числа основных центров E на поверхности гидроксида $Mg-Al$ в карбонатной форме от степени замещения [87] показана в качестве примера на рис. 2.

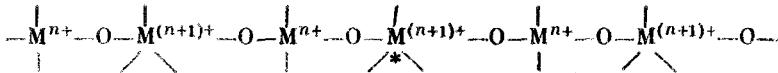
Аналогичные наблюдения сделаны в работе [88]. Полностью кривая, показанная на рис. 1, не была получена ни разу, хотя экстремальный характер зависимости емкости от состава упоминается во многих работах. Разумеется, такая кривая не может быть непрерывной, поскольку фазы двойных гидроксидов существуют вовсе не при любых соотношениях M^I/M^{II} [39]. В работе [29], где исследовалось образование гидроксидов $Fe(II)-Fe(III)$, были получены следующие результаты (плюс — двойной гидроксид образуется, минус — не образуется, п — примеси)

$Fe(II)/Fe(III)$	5,1	4,1	3,2	2,9	3,1	6,9	3,0	6,6	4,7	7,6
Гидроксид	+	+	+, п	-	+	+, п	+, п	-	-	-

Основным фактором, определяющим количество основных центров (обменную емкость) и их силу, является количество изоморфных замещений и их частота. Очевидно, что обозначенный звездочкой центр типа



должен обладать значительно более сильной основностью, чем центр типа



из-за более сильного смещения электронной плотности. Конечно, следует учитывать, что индукционное влияние сильно снижается с увеличением расстояния и становится практически незаметным через два члена цепи.

Соображения о связи степени изоморфного замещения с силой и числом основных центров остаются справедливыми и в том случае, когда степени окисления металлов равны, как, например, в $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ [89]. При рассмотрении таких систем следует сравнивать эффективные заряды атомов, что, строго говоря, нужно делать и во всех остальных случаях.

Существует обратно пропорциональная зависимость между силой основных центров и обменной емкостью. Максимально сильным должен быть основный центр образца, в котором изоморфно замещен один-един-

ственный атом; емкость такого образца будет минимальна. Соответственно сила основных центров образца с максимальной емкостью должна быть минимальной.

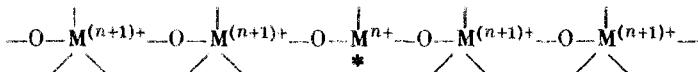
Качественное распределение основных центров по силе можно предсказать, рассмотрев структуру образца. Ограничившись идеализированной одномерной моделью, можно выделить следующие случаи:

- 1) -A-A-A-A-B-A-A-A-A-
- 2) --A-A-A-B-A-A-B-A-A-B-A-A--
- 3) --A-A-A-B-A-B-A-B-A-A-A-

Возможны также их комбинации. Индукционным влиянием, простирающимся более чем на три атома, можно с уверенностью пренебречь. Спектр основности реальных окта- и тетраэдрических систем слоистых гидроксидов сложнее, но общий подход остается таким же.

При любых соотношениях M^I/M^{II} реальная структура сложных гидроксидов далека от идеальной, т. е. от равномерного чередования центров изоморфного замещения ... AABAABAAB ...

Рассматривая структуры двойных гидроксидов, мы говорим об изоморфном замещении одних катионов другими. Такое рассмотрение весьма удобно, но вовсе не обязательно оно должно реализоваться на практике. Скорее всего, во всяком случае при гидротермальных синтезах, не происходит замещение, а идет рост оксидной цепи, причем последовательность, в которой катионы располагаются в этой цепи, определяется статистически, с учетом их реакционной способности. А коль скоро решающее значение имеют статистические факторы, то в реальных сложных гидроксидах практически при любых стехиометрических соотношениях существуют центры кислотного типа



Безусловно, количество и сила центров кислотного типа также зависят от степени изоморфного замещения [90, 91]. Ниже приведены результаты исследования зависимости числа основных и кислотных центров от степени изоморфного замещения, т. е. от соотношения M^I/M^{II} [90]:

Мольное отношение MgO/Al_2O_3	2,49	3,8	5,23	9,33	17,6
Кислотность, ммоль/г	0,41	0,32	0,21	0,06	0
Основность, ммоль/г	0,63	0,54	0,73	0,85	0,94

Основные центры определяли титрованием 0,1 М бензойной кислотой в бензоле в присутствии 2,4-динитроанилина.

По своей силе основные центры преимущественно находятся в интервале $18,0 > H_o > 17,2$. Поэтому кривая, показанная на рис. 1, фактически является результатом суммирования двух кривых изменения числа основных и кислых центров (рис. 3).

Реальная величина обменной емкости двойных гидроксидов значительно отличается от теоретической, рассчитанной из элементного анализа. В основе данного явления лежат две главные причины — недоступность центров и наличие дефектов структуры. Под дефектами структуры подразумевают упомянутые выше изоморфные замещения и нарушения последовательности расположения катионов в трехмерных структурах, показанных на рис. 4.

Обменную емкость сложного гидроксида нельзя, как это делают некоторые авторы [52], рассматривать как сумму емкостей отдельных гидроксидов.

Обменные емкости гидроксидов типа $M_x^{I,II}M_y^{II}$ также не являются аддитивными величинами, о чем свидетельствует приведенная в работе [92] зависимость анионообменной емкости двойного гидроксида никеля-магния от его состава (рис. 5).

Практически никогда наблюдаемые величины обменных емкостей не равны теоретическим значениям (табл. 4).

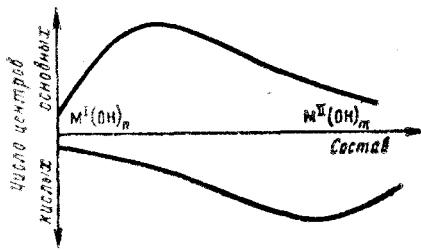


Рис. 3. Зависимость числа основных и кислых центров от состава двойных гидроксидов

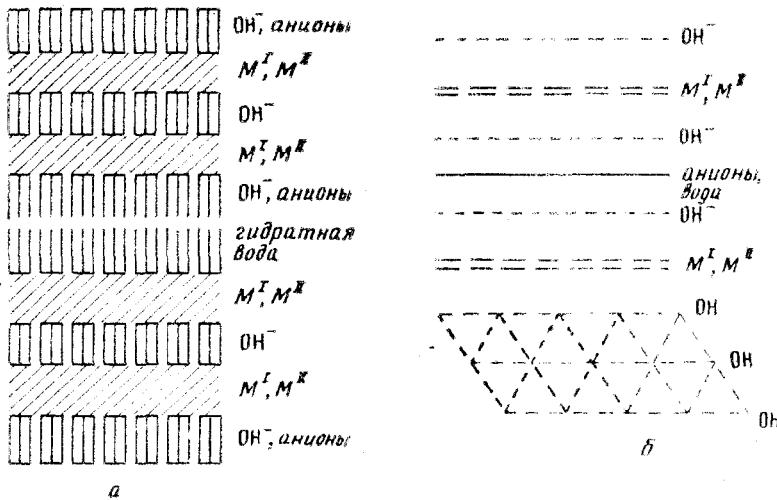


Рис. 4. Схема строения двойного гидроксида (a) [16] и структура гидротальцита (б) [56]

Несмотря на то что наблюдаемая обменная емкость значительно меньше величины, рассчитанной по данным элементного анализа, нет оснований предполагать, что в обмене участвуют только те центры, которые находятся на внешней поверхности. Это можно проиллюстрировать таким примером. Теоретически обменная емкость гидроксида Zn-Cr в карбонатной форме составляет около 1,6 ммоль/г, а практически — примерно 1,0 ммоль/г; в то же время удельная поверхность образца — примерно $150 \text{ м}^2/\text{г}$, а внешняя поверхность — около $3 \text{ м}^2/\text{г}$ [45]. Если бы работали только центры на внешней поверхности, то и величины обменной емкости тоже должны были бы отличаться на полтора порядка.

Следует заметить, что внутренние центры в двойных гидроксидах доступны даже для весьма сложных органических молекул. Правда, существует мнение, что протекание ионного обмена еще не доказывает доступности центров, а сам обмен может происходить на внешней поверхности после миграции ионов из внутреннего пространства [45]. Но этим предположениям противоречат многочисленные данные о связи размеров внутрен-

Таблица 4

Наблюдаемые и рассчитанные величины обменных емкостей двойных гидроксидов магния-алюминия

Емкость, ммоль/г		Анион	Ссылки
теоретическая	наблюдаемая		
1,7	0,1	SO ₄	[18]
1,6	1,0	SO ₄	[74]
4,5	1,5	CO ₃	[36]

них полостей с размерами обменивающихся анионов. В табл. 5 приведены данные о межплоскостных расстояниях в различных двойных гидроксидах.

Величина межплоскостного расстояния определяется не только типом аниона [101]. При ионном обмене анионов одного типа на анионы другого типа изменение межслоевого расстояния происходит скачкообразно [44, 56], а появление фаз со смешанными анионами в межслоевом пространстве маловероятно, так как это энергетически невыгодно из-за большой величины энергии активации перехода анионов. Если все же в гидроксиде появляются либо чередующиеся слои, либо отдельные области различных анионов внутри одного межслоевого пространства, что приводит к деформации слоев, то определение межплоскостных расстояний усложняется из-за значительного уширения рентгеновских линий.

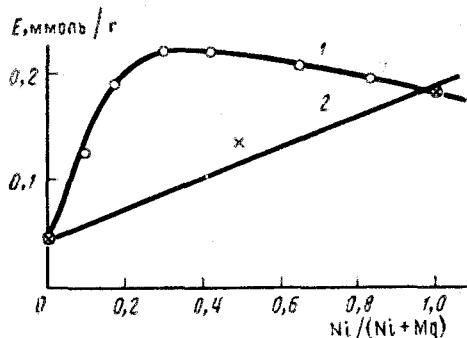


Рис. 5. Зависимость емкости гидроксида от степени его изоморфного замещения [92]: 1 – сложный Ni-Hg-гидроксид; 2 – механическая смесь гидроксидов Ni и Mg

Межплоскостные расстояния зависят также и от кристаллической структуры самого сложного гидроксида. Впрочем, эта зависимость не столь значительна, и различие межплоскостных расстояний для пироаурита в тексагональной и тригональной модификациях составляет, например, 0,16 Å [102].

Гораздо сильнее влияет на межплоскостное расстояние тип растворителя, в котором происходит анионный обмен и который выступает в качестве сольватационного агента. Если в качестве растворителя используется вода, то обычно на каждый основный центр приходится от 1 до 3 молекул сольватационной воды.

Изменение степени сольватации влечет за собой и изменение межплоскостного расстояния [103, 104], причем это может происходить как постепенно, так и скачкообразно. Например, в работе [23] были найдены два значения межплоскостного расстояния в зависимости от влажности образца; никаких промежуточных значений не было зафиксировано. Заменя

Таблица 5

Зависимость межплоскостных расстояний в двойных гидроксидах от природы аниона

Анион *	Меж- плоскост- ное рас- стояние	Ссылки	Анион *	Меж- плоскост- ное рас- стояние	Ссылки
Магний-алюминий					
OH ⁻	7,55	[81]	C ₂	4,6	[22]
F ⁻	7,66	[81]	C ₃	5,0	[22]
Cl ⁻	7,87	[81]	C ₄	6,0	[22]
Br ⁻	7,95	[81]	C ₆	7,4	[22]
NO ₃ ⁻	8,79	[81]	C ₁₀	8,4	[22]
I ⁻	8,16	[81]	Cl ⁻	7,7	[44]
CO ₃ ²⁻	7,65	[81]	I ⁻	8,3	[44]
НЖ	13,0	[81]	NO ₃ ⁻	9,1	[44]
SO ₄ ²⁻	8,58	[81]	ClO ₄ ⁻	11,9	[44]
SiV ₃ W ₉ O ₄₀ ⁷⁻	14,5	[93]	CH ₃ COO ⁻	12,9	[44]
H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ⁶⁻	14,5	[93]	MoO ₄ ²⁻	10,45	[45]
SiW ₁₁ O ₃₉ ⁸⁻	14,5	[93]	F ⁻	7,51	[46]
PW ₉ O ₃₄ ⁹⁻	14,5	[93]	Cl ⁻	7,73	[46]
Ru(БФС) ₄ ⁴⁻	22,0	[94]	Br ⁻	7,85	[46]
ReO ₂ (CN) ₄ ³⁻	22,0	[95, 96]	I ⁻	8,4	[46]
Cl ₄ ⁻	22,0	[97]	N ₃ ⁻	7,62	[46]
CrO ₄ ²⁻	8,94	[23]	NO ₃ ⁻	8,88	[46]
Fe(CN) ₆ ³⁻	11,18	[98]	ClO ₄ ⁻	11,8	[46]
ClO ₄ ⁻	9,15	[98]	1/2SO ₄ ²⁻	11,8	[46]
CO ₃ ²⁻	7,7	[99]	1/2HPO ₄ ²⁻	10,9	[46]
Cl ⁻	7,7	[99]	AC ₈	21,1	[46]
HGaO ₃ ²⁻	7,96	[99]	AC ₁₀	23,7	[46]
MoO ₄ ²⁻	7,8	[99]	AC ₁₂	26,1	[46]
SO ₄ ²⁻	8,6	[99]	AC ₁₄	28,0	[46]
HPO ₄ ²⁻	8,29	[99]	AC ₁₆	28,6	[46]
CrO ₄ ²⁻	8,73	[99]	AC ₁₈	32,6	[46]
SiO ₃ ²⁻	8,74	[99]	Никель-железо		
HVO ₄ ²⁻	9,33	[99]	CO ₃ ²⁻	7,97	[56]
Никель-кобальт					
CO ₃ ²⁻	7,66	[56]	Cl ⁻	7,86	[56]
Cl ⁻	7,78	[56]	NO ₃ ⁻	8,28	[56]
NO ₃ ⁻	8,53	[56]	SO ₄ ²⁻	10,6	[56]
SO ₄ ²⁻	11,19	[56]	ClO ₄ ⁻	11,94	[56]
ClO ₄ ⁻	11,76	[56]	CH ₃ COO ⁻	12,02	[56]
CH ₃ COO ⁻	12,55	[56]	Литий-алюминий		
			OH ⁻	7,5	[100]
			Cl ⁻	7,75	[100]
			HCO ₃ ⁻	7,6	[100]
			NO ₃ ⁻	8,8	[100]
			CH ₃ COO ⁻	13,0	[100]
			1/2SO ₄ ²⁻	8,7	[100]
			CO ₃ ²⁻	7,67	[100]

* Принятые обозначения: НЖ — нафтоловый жесткий; анионы дикарбоновых кислот: C₂ — цвальевой, C₃ — малоновой, C₄ — янтарной, C₆ — алипиновой, C₁₀ — себациновой; нормальные алкилсульфаты: AC₈ — октилсульфат, AC₁₀ — децилсульфат, AC₁₂ — додецилсульфат, AC₁₄ — тетрадецилсульфат, AC₁₆ — гексадецилсульфат, AC₁₈ — октадецилсульфат; БФС — 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфат.

воды на другой растворитель, обладающий более громоздкими молекулами, приводит к увеличению межслоевого расстояния.

В табл. 6 показано, как изменяется межплоскостное расстояние при выдергивании цинк-хромового двойного гидроксида в алкилсульфатной форме в различных спиртах.

Влияние на межплоскостное расстояние как длины углеводородного радикала в анионе, так и длины радикала в молекуле растворителя может быть описано уравнением

$$d = a + bn,$$

Таблица 6

Изменение межплоскостного расстояния при выдерживании слоистого двойного цинк-хромового гидроксида в различных нормальных спиртах [46]

Спирт	$d, \text{ \AA}$	Спирт	$d, \text{ \AA}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	28,3	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	38,2
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	29,2	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	41,1
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	30,8	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$	42,4
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	33,7	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	44,9

где a и b — вклад в увеличение межплоскостного расстояния концевых (метильной и функциональной) групп и CH_2 -группы соответственно [29]. Такая зависимость возможна при взаимно перпендикулярном или близком к этому расположении углеводородных радикалов и основной плоскости. Действительно, известно, что ионы двухосновных кислот могут связывать соседние гидроксильные слои [98, 105]. Известно также, что в результате ионного обмена иона NO_3^- в цинк-хромовом гидроксиде на анионы алкилсульфатов и анион сульфоалкилгликолевого эфира $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{SO}_4^-$ цепи поверхностно-активных веществ располагаются в мономолекулярной плоскости строго перпендикулярно слоям гидроксида, а после высушивания угол наклона составляет лишь 56° [106]. После высушивания такие гетерослойные соединения удерживают сольватные молекулы растворителей — спирты C_6-C_{18} . Образуется двойной слой, состоящий из молекул спирта и ионов поверхностно-активного вещества.

Некоторые исследователи полагают, что межплоскостное расстояние определяется не столько размером противоионов, сколько структурой и размером анионов, находящихся в процессе синтеза в жидкой фазе. Так, использование в синтезе громоздких анионов типа алкилсульфатов приводит к повышению межплоскостного расстояния 2–3 Å, а в случае, если анионный обмен происходит с участием лаурилсульфата, толуилсульфонатов, дигидроксибензолсульфонатов, терефталата, а также анионов $\text{Mo}_7\text{O}_{27}^{6-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Y}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, межслойное расстояние остается неизменным [107].

В работе [108] было исследовано изменение межплоскостного расстояния и обменной емкости гидроксида Mg-Al при сорбции различных первичных и вторичных спиртов от C_1 до C_{20} . Была обнаружена корреляция между длиной спиртового радикала и обменной емкостью анионита, а также показано, что активные центры блокируются углеводородными радикалами. В то же время отсутствие существенных изменений межплоскостного расстояния позволило сделать вывод о параллельном расположении плоскостей.

Межплоскостное расстояние существенно зависит от степени изоморфного замещения. Это видно на примере двойного гидроксида магния и алюминия [24]:

Мольная доля Mg	0,09	0,69	0,71	0,73	0,95
$d, \text{ \AA}$	7,55	7,60	7,64	7,7	7,8

Подводя итог, можно сказать, что на величину межплоскостного расстояния оказывают влияние различные факторы. В некоторых случаях определяющими являются один или два из них (например, межплоскостные расстояния в различных двойных гидроксидах типа $\text{Zn}_2\text{-Al}$, $\text{Zn}_2\text{-Cr}$, $\text{Ni}_2\text{-Al}$, содержащих анион $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, одинаковы и составляют 11,9 Å [109]), в других — влияние различных факторов соизмеримо.

При термической обработке гидроксидов существенно изменяются их структура, состав, а следовательно, и физико-химические свойства. Конеч-

но, эти изменения наиболее заметны, если термическое воздействие происходит на воздухе или в другой газообразной среде. В жидкой фазе изменения незначительны. По нашим данным, гидроксиды Mg-Al, Zn-Cr не претерпевают никаких изменений при нагревании до 150–170°C в водной или спиртовой среде [143].

При термической обработке гидроксидов в газовой среде протекают два основных процесса — потеря сольватационной воды и дегидратация с разрушением брукитоподобного слоя. Типичная дериватограмма показана на рис. 6. Первый эндотермический эффект, отвечающий потере сольватационной воды и разрушению карбониевого иона, наблюдается в диапазоне 200–250°C, второй, соответствующий дегидратации — при 400–450°C. Положение пиков зависит от мольного соотношения катионов и от природы аниона.



Рис. 6

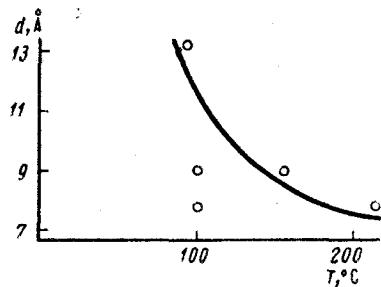


Рис. 7

Рис. 6. Типичная дериватограмма двойного гидроксида [55]

Рис. 7. Зависимость межплоскостного расстояния в литий-алюминиевом гидроксиде от температуры начала дегидратации [100]

В зависимости от природы аниона температура, при которой проявляется первый эндотермический эффект, для литий-алюминиевого гидроксида составляет, °С [110]: CO_3^{2-} — 120; SO_4^{2-} — 130; OH^- — 139; NO_3^- — 201; Cl^- — 250. В то же время зависимость межплоскостного расстояния в этом гидроксиде от температуры начала дегидратации имеет вид, показанный на рис. 7.

При термической обработке гидроксида Mg-Al [111] наблюдались совершенно другие температуры начала дегидратации: OH^- — 165; CO_3^{2-} — 200; SO_4^{2-} — 200; Cl^- — 240; NO_3^- — 140°C.

Прочность удерживания воды в межслоевом пространстве, скорее всего, определяется прочностью водородной связи с учетом взаимного отталкивания анионов.

В общем случае, чем больше сила связи, тем выше температура, при которой удаляется вода. Первый эндотермический процесс потери кристаллизационной воды полностью обратим: после помешания продукта прокаливания в воду все его физико-химические свойства восстанавливаются. Разрушение брукитоподобного слоя при дегидратации приводит к образованию шпинелеподобных структур. Существуют противоположные мнения как о полной необратимости [90], так и о полной обратимости этого процесса [99].

Исследование поведения гидроксида Mg-Al после прокаливания при 600°C и дальнейшей обработки водой показало [108], что при этом вновь восстанавливается исходный гидроксид, обладающий такими же анионобменными свойствами.

В работе [99] были изучены структура и свойства Mg-Al-оксида, полученного прокаливанием соответствующего гидроксида. Образцы, подверг-

шился термообработке при 900° С, оказались способными сорбировать воду из газовой фазы и полностью восстанавливать исходную гидроксидную структуру. Очень интересно, что свойства и структура восстановленного гидроксида зависели от типа аниона в растворе, хотя концентрация последнего не превышала 0,05 %.

Косвенным подтверждением обратимости процессов, происходящих при термообработке, служит возможность получения двойных гидроксидов гидролизом соответствующих оксидов [112].

При термической обработке происходит изменение, как правило, в сторону уменьшения межплоскостных расстояний, что связано с перестройкой и утончением внутренних слоев.

Ниже показано, как изменяются межплоскостные расстояния в Mg-Al-гидроксиде в зависимости от температуры [98] :

$T, ^\circ\text{C}$	20	100	150	200	250
$d, \text{\AA}$	11,18	10,91	10,39	10,80	8,04

В газовой фазе межслоевое расстояние определяется не только типом аниона, но и степенью гидратации, которая в свою очередь зависит от парциального давления паров воды [59, 100].

Термическая обработка двойных гидроксидов влияет на их сотовые свойства, а также на количество и силу основных центров. Зависимость числа основных центров от температуры обработки носит, как правило, экстремальный характер.

Максимальное количество основных центров создается в Mg-Al-оксиде, полученном прокаливанием гидроксида при 450° С, образцы же, прокаленные при температурах ниже 400° С, имеют слишком низкую основность [113].

Индикаторным методом было исследовано [108] изменение числа отдельно бренстедовских и льюисовских основных центров при температурной обработке Zn-Cr-гидроксида на воздухе (рис. 8).

Данных об изменении силы основных центров при термообработке имеется недостаточно, решение этого вопроса еще впереди. Из результатов, представленных в работе [87], видно, что зависимость силы основных центров от температуры обработки имеет сложный вид. При более высоких температурах термообработка двойных гидроксидов приводит к образованию шинельных структур [43], причем при более низких температурах, чем при прокаливании смеси гидроксидов [114].

Термообработка при высоких температурах приводит к появлению центров кислого характера. Образование кислых центров при прокаливании Zn-Cr-гидроксида наблюдалось лишь при температуре выше 500° С (число центров было меньше 0,1 ммоль/г) [108]. Изменение числа кислых центров при термообработке двойного гидроксида Mg и Al показано на рис. 9.

Удельная поверхность сложных гидроксидов может меняться в широких пределах, однако однозначных данных о том, какие именно параметры определяют эту величину, не имеется. В работе [115] приведена зависимость внутриворовой поверхности от среднего радиуса пор. На величину удельной поверхности оказывает влияние температура кристаллизации (при гидротермальном синтезе [35]). Так, если кристаллизация проводится при 65° С в течение 18 ч, образуются пластиинки размером 0,5 мкм с поверхностью 120 м²/г, тогда как при температуре 200° С в течение 18 ч выпадают кристаллы размером 1–2 мкм с поверхностью около 12 м²/г.

Высшая удельная поверхность двойных гидроксидов, полученных в промышленных условиях, была измерена методом дифракции лазерных лучей на суспензии гидроксида в воде и в растворе гликоля. Все гидроксиды были получены методом низкотемпературного осаждения из концентрированных растворов. Разные двойные гидроксиды имели следующую по-

верхность, $\text{см}^2/\text{г}$: Mg-Al – 674, Zn-Cr – 298. Длительное пребывание Zn-Cr-гидроксида в водно-метанольной среде приводило к повышению его удельной поверхности до 592 $\text{см}^2/\text{г}$ [116]. Конечно, это намного меньше сотен квадратных метров на грамм [15, 35], поэтому, говоря об удельной поверхности, всегда следует уточнять, идет ли речь о полной или только о внешней поверхности.

Поверхность двойных гидроксидов меняется при термообработке, причем весьма неодинаково для разных соединений, а также для одних и тех же соединений, полученных различными способами [34, 42]. При термообработке в большинстве случаев происходит увеличение удельной поверхности. Скорее всего, это объясняется формированием большого числа мелких пор (поверхность и объем увеличиваются в 2 раза) [115], возможно, вследствие перехода значительной части образца из октаэдрического в тетраэдрическое состояние. Имеются и противоположные сведения о значительном сокращении удельной поверхности при термообработке [117].

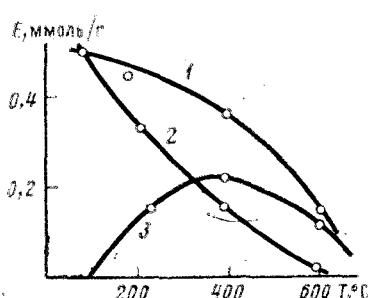


Рис. 8

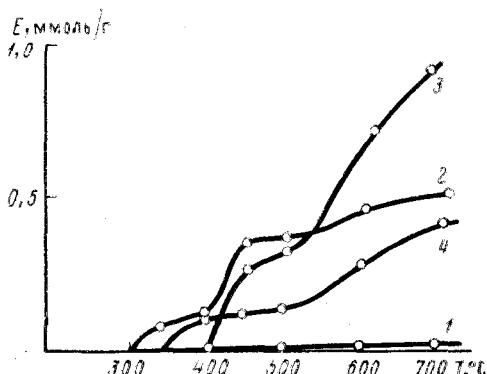


Рис. 9

Рис. 8. Изменение числа основных центров при прокаливании гидроксида цинка и хрома на воздухе [108]. 1 – общая, 2 – бренстедовская, 3 – люисовская основность

Рис. 9. Изменение числа кислых центров при прокаливании двойного гидроксида магния и алюминия с мольным отношением Mg/Al: 1 – 0,05; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 10 [87]

В жидкой фазе двойные гидроксиды весьма термостабильны. Они очень устойчивы в основных средах, но и в нейтральных средах их стойкость весьма высока [118]. Однако в кислых растворах все двойные гидроксиды претерпевают изменения. Взаимодействие с кислотами, вплоть до полного растворения минерального скелета, ограничивает возможность применения двойных гидроксидов в кислых средах.

Однако устойчивость гидроксидов в основных и нейтральных средах зависит от множества факторов [119]. Например, в растворе гидроксосульфат алюминия-кальция, взаимодействуя с углекислым газом в диапазоне pH 9–12, полностью превращается в соответствующие карбонаты и бикарбонаты [114]. Эта же реакция протекает и при взаимодействии CO_2 с сухим гидроксосульфатом. Основной нитрат цинка-хрома также достаточно неустойчив в нейтральных растворах, он подвергается гидролизу с образованием индивидуальных основных солей, а при достаточно длительном протекании процесса – оксида цинка [24]. Более подробно этот вопрос был изучен на примере двойных гидроксидов хрома и никеля в работе [40], где рассматривалось, как и почему изменяется их сорбционная способность. Было показано отсутствие четкой корреляции между содержанием гидроксогрупп и обменной емкостью (емкость во времени уменьшает-

Таблица 7
Анионообменные свойства некоторых двойных гидроксидов

Анионит	Ряд селективности	Ссылка
Mg-Al	I ⁻ < Br ⁻ < Cl ⁻ < F ⁻ < SO ₄ ²⁻ ≈ OH ⁻ < CO ₃ ²⁻	[81]
Li-Al	AcO ⁻ < CO ₃ ²⁻ ≈ NO ₃ ⁻ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻	[75]
Ca-Al	AcO ⁻ < NO ₃ ⁻ < Cl ⁻ < CO ₃ ²⁻ ≈ SO ₄ ²⁻	[59]
Fe-Zr	I ⁻ < Br ⁻ < Cl ⁻ < MoO ₄ ²⁻ ≈ PO ₄ ³⁻ < SO ₄ ²⁻	[52]
Ni-Fe	AcO ⁻ < NO ₃ ⁻ < ClO ₄ ⁻ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻ ≈ CO ₃ ²⁻	[56]
Ni-Co	AcO ⁻ < ClO ₄ ⁻ < MnO ₄ ⁻ < Cl ⁻ < CO ₃ ²⁻	[44]
Zn-Cr	AcO ⁻ < ClO ₄ ⁻ < MnO ₄ ⁻ < Cl ⁻ < CO ₃ ²⁻	

ся, а содержание гидроксогрупп и структурной воды несколько увеличивается).

Данные [39], казалось бы, свидетельствуют о полной неустойчивости структуры двойного гидроксида хрома-цинка. Например, при температурах 20–60°C и pH 6,5–7,0 происходит быстрый гидролиз гидроксида до основного нитрата и оксида цинка. В действительности же двойные гидроксиды цинка-хрома могут существовать весьма длительное время; обменная емкость аналогичного никель-хромового гидроксида за 6 месяцев уменьшается всего лишь примерно на 15% [40]. При высоких pH двойные гидроксиды сохраняются неограниченное время [33, 120].

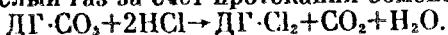
Кроме того, от pH раствора зависит и эффективное значение обменной емкости, что в максимальной степени проявляется для соединений амфотерного типа [121]. Чем сильнее выражены основные свойства соединения, тем слабее влияние pH среды на обменную емкость.

Ионный обмен в двойных гидроксидах исследован очень подробно. В табл. 7 приведены ряды селективности при ионном обмене различных гидроксидов.

Ряды селективности, приведенные в некоторых других работах, менее полны, чем в табл. 7. Имеются случаи отклонения от указанных последовательностей.

Представленные ряды селективности находятся почти в полном соответствии с размером межплоскостных расстояний (см. табл. 5), а следовательно, и с размерами анионов, хотя в общем случае селективность неорганических анионитов зависит от особенностей синтеза [122, 123]. Межплоскостные расстояния в двойных гидроксидах, в отличие от ионообменных смол, коррелируют с размерами негидратированных ионов. Ион CO₃²⁻ проявляет максимальную устойчивость к обмену, скорее всего, из-за плоского расположения атомов кислорода и высокого эффективного ионного заряда.

Так как практически все двойные гидроксиды обладают высокой избирательностью по отношению к карбонат-ионам, то получение двойных гидроксидов в виде чистых сульфатов, хлоридов и т. д. посредством обычного ионного обмена не всегда возможно, хотя теоретически здесь нет проблем [81]. Гораздо более эффективный способ предложен в работе [124]. Гидроксиды Mg-Al и Ni-Al в растворах разбавленных кислот быстро и полностью теряют углекислый газ за счет протекания обмена



Эта реакция может протекать с любой кислотой, более сильной, чем угольная [125].

Анионный обмен в двойных гидроксидах протекает с участием не только обычных неорганических анионов, но и анионов дикарбоновых кислот [22], сложных комплексных анионов [21, 52, 99], сложных алкилсульфатов и алкилсульфонатов [46, 126], оптически активных соединений [127], алкилгалидов [45, 128], оксиалкилированных спиртов [162].

Двойные гидроксиды являются анионообменниками не только в жидкой, но и в газовой среде [45].

Скорость ионного обмена в жидкой фазе сильно зависит от pH среды. Время анионного обмена гидроксида Ni-Fe при pH 0–3 не превышает нескольких минут, а при pH > 6 обмен не протекает и за несколько часов. Константы скорости обмена $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{OH}^-$ в гидроксиде Ni-Al в нейтральной и основной средах составляют соответственно $1,4 \cdot 10^3$ и $9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ [129]. Сильно влияет на скорость обмена тип катионов, присутствующих в растворах [21].

V. ПРИРОДНЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Неорганические аниониты, принадлежащие к классу сложных гидроксидов, могут быть получены не только искусственным путем, они встречаются и в природе в виде различных минералов. Почти все такие минералы относят к группе пироаурита — шегренита, поскольку их элементарные структуры достаточно хорошо соответствуют общей формуле пироаурита (тригональная модификация) или шегренита (гексагональная модификация).

В табл. 8 перечислены минералы данной группы и аналогичные им минералы, обладающие анионообменными свойствами. Эта таблица может быть существенно сокращена, если учесть, что все перечисленные в ней минералы способны к ионному обмену. За основу названия можно взять гидроксильную форму минерала, что соответствует традиционной номенклатуре ионообменных смол: «карбонат майкснерита» или «майкснерит в карбонатной форме» вместо «гидротальцита». Альтернативные названия можно образовывать в соответствии с принятой минералогической номенклатурой, принимая за основу наиболее устойчивую природную форму — карбонатную. Тогда следует употреблять названия «гидроксогидротальцит» вместо «майкснерита» и «сульфотаковит» вместо «карбайдита».

Совершенно неправильным было бы употребление таких, например, названий, как «хромбрювьятеллит» [102] вместо «стихтит», поскольку при замене M^I или M^{II} структура и свойства минерала могут существенно изменяться.

Из минералов, обладающих анионообменными свойствами, распространенным является только гидротальцит, все остальные являются относительно редкими и очень редкими минералами.

Как и другие минералы, соединения, проявляющие анионообменные свойства, изучали главным образом с минералогической точки зрения, т. е. основное внимание уделяли их структуре и химическому составу.

Для понимания особенностей ионного обмена и оценки минералов как возможных анионитов наибольшую информацию дают следующие минералогические данные: химический состав, межплоскостное расстояние, стойкость в водных растворах, результаты термического анализа, сведения об изоморфно замещенных анионах и катионах.

Химический состав минералов определен довольно точно, и расхождений у различных авторов в основном не наблюдается. Иногда встречаются минералы сложного состава, например $\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Al}_2(\text{OH})_6\text{CO}_3$, или изоморфно замещенные минералы на фоне основного минерала, например ферристихит в смеси или в срастании со стихитом [130]. Изоморфизм часто определяется тем, в какой породе встречается данный минерал.

Межплоскостные расстояния в основном зависят от природы аниона. Замещение аниона гораздо сильнее сказывается на величине межплоскостного расстояния, чем изоморфное замещение катиона. В ряду гидротальцит (Mg, Al) — стихит (Mg, Cr) — пироаурит (Mg, Fe) межплоскостное расстояние изменяется незначительно, составляя 7,83; 7,8 и 7,6 Å соответственно [102, 130]. При анионном обмене изменение межплоскостного рас-

Таблица 8

Природные анионообменные минералы

Название	Формула	Сингония	Примеси	Ссылки
Гидротальцит (гидроталькит, гидротальцит, фолькнерит)	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Тригональная	Ni, Cl	[102, 130]
Манассеит Стихтит	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Гексагональная Тригональная	Fe	[102] [102, 130]
Барбертонит Пироаурит (пи- рауруйт, итель- стремит)	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Гексагональная Тригональная	Fe, Al, Ni	[102] [102]
Шегренит (съег- ренит)	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Гексагональная		[102]
Бруньятеллит (бругнателлит)	$Mg_6Fe(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Тригональная		[102, 130]
Коллигит	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	Гексагональная		[102, 130]
Цианотрихит Вудвардит	$Cu_4Al_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 2H_2O$ $Cu_4Al_2(OH)_{12}SO_4 \cdot$ $\cdot (2 \div 4) H_2O$	—		[130] [124, 130]
Майкснерит Мотукореит	$Mg_3Al(OH)_9 \cdot 2H_2O$ $Mg_{10}Al_6(OH)_{28}(CO_3)_3 \cdot$ $\cdot (SO_4)_2 \cdot 14H_2O$	Тригональная Гексагональная		[131] [130]
Таковит	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Тригональная		[124, 132]
Ривесит Карбайдит (керробоидит)	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ $Ni_3Al_2(OH)_{10}SO_4 \cdot H_2O$	» Гексагональная		[133] [134, 135]
Айоватит Гидрокалумит	$Mg_4Fe(OH)_{16}Cl \cdot H_2O$ $CaAl_2(OH)_6OH \cdot 6H_2O$	» —	$1/2SO_4$	[124] [124]
Хонессит Комблайнит	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$ $Ni_6Co_3(OH)_{18}(CO_3)_3 \cdot$ $\cdot 9H_2O$	— Ромбическая		[124] [136]
Ердлегит Эттригит	$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ $Co_6Al_2(OH)_{16}(SO_4)_3 \cdot$ $\cdot 26H_2O$	— —		[137] [33]
Аурихальцит	$Cu_2Zn_3(OH)_6(CO_3)_2$	—		[138]

стояния является более существенным: для майкснерита (Mg, Al, OH) — это $7,64 \text{ \AA}$, для гидротальцита (Mg, Al, CO_3) — $7,83 \text{ \AA}$ и для мотукореита (Mg, Al, SO_4) — $11,32 \text{ \AA}$ [102, 130].

Тип полиморфной модификации сравнительно мало сказывается на межплоскостном расстоянии. Для разных минералов межплоскостные расстояния составляют (в \AA): для пироаурита (тригональная модификация) — $7,6$, для шегренита (гексагональная) — $7,78$, для гидротальцита (тригональная) — $7,83$, для манассеита (гексагональная) — $7,67$ [130].

Кроме природы аниона на межплоскостное расстояние в минералах влияет сольватное состояние обмениваемого иона. Анионные минералы могут сорбировать как сольватированные, так и несолватированные анионы. Переход сольватационной воды из твердой в газовую фазу и наоборот происходит легко даже при комнатной температуре, направление процесса зависит от влажности окружающей среды. Например, карбайдит обратимо теряет воду, в результате чего межплоскостное расстояние уменьшается с $10,5$ до $8,6 \text{ \AA}$ [134]. В условиях изменения влажности среды от 0 до 100% в таковите отмечены только два значения межплоскостного расстояния — $10,8 \text{ \AA}$ при высокой и $8,9 \text{ \AA}$ при низкой влажности [124]. Такое же явле-

ние характерно и для мотукореита ($11,1 \text{ \AA}$ при высокой и $8,7 \text{ \AA}$ при низкой влажности) [132].

Если же сольватирующим агентом является не вода, то увеличение межплоскостного расстояния может быть еще более значительным. Так, после обработки гидротальцита этиленгликолем [124] межплоскостное расстояние составляет сначала $12,9 \text{ \AA}$, а затем оно постепенно сменяется расстоянием $10,0 \text{ \AA}$; после удаления воды высушиванием расстояние уменьшается до $7,87 \text{ \AA}$. Можно предположить, что сначала в гидротальците возникает дополнительный этиленгликоловый слой, затем этиленгликоль сольватирует обменные центры с находящимися там анионами вместе с гидратной водой, и, наконец, этиленгликоль остается только в качестве сольватирующего агента.

Диагностические испытания минералов обязательно включают воздействие различных кислот. При исследовании практически всех минералов было отмечено разрушение их структуры и полное растворение под действием сильных минеральных кислот, причем, как правило, это растворение сопровождается слабым «всплеском» минерала [98]. Сведения о воздействии водных растворов минеральных и органических кислот несколько противоречивы. Так, сообщается [98] о легком растворении бруньятеллита в разбавленных растворах кислот на холоду, и в то же время отмечено [132, 139], что обработка пироауритовых минералов разбавленными растворами различных кислот не приводит к разрушению основной структуры. В работе [124] исследовалось воздействие $0,1 \text{ M}$ растворов азотной, серной и соляной кислот на минералы таковит и гидротальцит. Методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии было установлено, что образцы, обработанные HCl и HNO_3 , полностью идентичны необработанным материалам и лишь находятся в другой солевой форме. Дифракция сульфат-материалов иная, чем у исходных образцов, межплоскостное расстояние увеличивается из-за геометрических различий уходящего карбонат-иона и сульфат-иона.

Об устойчивости анионных минералов в солевых и основных растворах не сообщалось, но, если следовать аналогии с синтетическими слоистыми двойными гидроксидами, в этих растворах они должны быть весьма устойчивы [33].

Термические исследования были проведены только на анионных минералах, содержащих карбонат-ион [130]. Практически для всех из них вид кривых дифференциального термического анализа одинаков. Наблюдаются два эндотермических эффекта: первый — в области температур $180\text{--}250^\circ\text{C}$ (манассеит — 300°C) — обусловлен выделением кристаллизационной воды, второй — в области $420\text{--}500^\circ\text{C}$ (колингит — 320°C) — связан с потерей гидроксильной воды и углекислого газа. При более высоких температурах происходит образование шпинелей.

Первый процесс полностью обратим, пребывание прокаленного образца во влажной атмосфере приводит к восстановлению исходной структуры. Второй же процесс, при котором происходит потеря воды и углекислого газа, необратим, хотя имеются сведения о восстановлении структуры в растворе, насыщенном CO_2 [131].

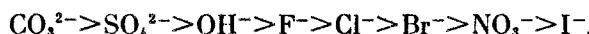
Некарбонатные формы анионных минералов не были исследованы методами термического анализа, но можно предположить, что и в этом случае вид кривых ДТА будет аналогичным, лишь появятся дополнительные пики, соответствующие разложению и удалению анионов.

Гораздо интереснее тот факт, что, хотя в рассматриваемых минералах встречаются различные анионы, структура минерала, определяемая, как правило, рентгеновскими методами, остается неизменной. Это лишний раз говорит о возможности замещения анионов в минералах, т. е. об их анионообменных свойствах.

Анионообменные свойства слоистых минералов изучены только на примере тиковитов и гидротальцитов [124]. Их селективность по отношению к анионам изменяется в одном и том же ряду:



Неожиданным является положение сульфат-иона в этом ряду. Существование таких минералов, как цианотрихит, вудвардит и другие, которые встречаются в природе в сульфатной форме, предполагает устойчивость сульфатных форм. Карбонит находится в выветренных породах, и если бы его селективность по отношению к карбонат-иону была максимальной, то за геологически мгновенный промежуток времени он полностью должен был бы превратиться в тиковит. Да и в самом сообщении [124] указывается, что карбонатные группы исходного минерала легко обмениваются на сульфат-ионы при комнатной температуре. Для синтетических аналогов приводится следующий ряд селективности [81]:



VI. ОБРАЩЕННЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Безусловно, самыми перспективными анионообменниками являются обращенные цеолиты. Обращенные цеолиты — это совершенно новый класс твердых веществ, обладающих основными свойствами, первая публикация о них появилась в 1987 г. [140].

Обращенные цеолиты, как и другие неорганические аниониты, представляют собой продукты изоморфного замещения. Однако в отличие от смешанных гидроксидов, солей и т. д., в обращенных цеолитах замещаются не ионы металлов, а ионы кремния на ионы фосфора. Введение иона с более высокой степенью окисления приводит к возникновению избыточного положительного заряда, для компенсации которого требуются анионы.

Замена кремния на фосфор в цеолитах не представляет каких-либо проблем. Были получены и изучены обращенные цеолиты типа NaX , NaA , KY , 4A . Можно предположить, что обращенные цеолиты можно получать из цеолитов любого типа и вообще из любых алюмосиликатов. Очень важно, что обращенные цеолиты практически полностью сохраняют структуру и строение полостей исходных материалов, хотя и содержат другое количество воды.

На обращенные цеолиты, как и на другие анионообменники, полученные путем изоморфного замещения, распространяется описанная выше зависимость силы и числа основных центров от степени изоморфного замещения.

Обменная емкость различных обращенных цеолитов, исследованных в работе [140], составляла 2–3 мэкв/г. К сожалению, зависимость обменной емкости от состава не рассматривалась, сообщается лишь, что в диапазоне мольных соотношений P/Si от 0,002 до 0,05 корреляции между обменной емкостью и содержанием фосфора нет. Этот результат несколько неожидан, так как из предположения о статистическом изоморфном замещении следует практическая линейная зависимость числа центров от содержания вводимого элемента.

Содержание фосфора в обращенных цеолитах, созданных на основе NaA , при временах обработки 17, 22 и 23 ч составляло 2, 4 и 50 мг/г соответственно [140]. В нашем исследовании анионообменная емкость этого же цеолита при временах обработки 9, 15 и 21 ч составила соответственно 0,56; 0,8 и 0,52 мэкв/г; концентрация кислых центров практически оставалась на одном уровне. Число основных центров бренстедовского типа превышало число бренстедовских центров кислого типа (точнее не число, а сумма произведений числа центров на константу их диссоциации,

$\Sigma k_i C_i$). Скорость ионного обмена не очень велика, так как время контакта при его изучении составляло не менее недели. Селективность обращенных цеолитов по отношению к анионам F^- , Cl^- , NO_3^- различна; изотермы обменных процессов $F-NO_3$ и $Cl-NO_3$ имеют сигмаобразный вид. Особенно высока избирательность обращенных цеолитов по отношению к карбонатионам.

Термическая стабильность обращенных цеолитов практически определяется свойствами исходного материала, а следовательно, они весьма термоустойчивы. Температура начала основной дегидратации всех изученных соединений составляла не менее $400^\circ C$. По своей химической стабильности они также аналогичны исходным цеолитам.

VII. МЕРКАРБИД

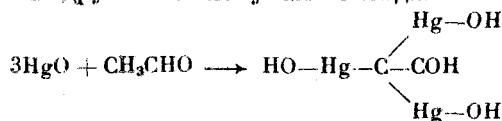
Соли меркарбида, или просто меркарбиды, являются совершенно уникальными соединениями основного характера. Они отличаются высокой концентрацией основных центров, обладают уникальной стабильностью и хорошо развитой пространственной структурой.

Соли меркарбида можно легко получить длительным нагреванием оксида ртути желтой модификации в высококонцентрированном растворе щелочи в спирте [142]. Можно использовать и красный оксид ртути, но тогда скорость реакции снижается. Скорость будет еще ниже, если вместо гидроксида калия или натрия использовать соответствующие алкоголяты.

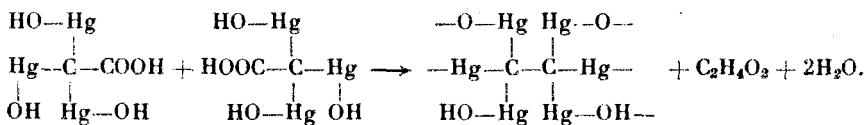
Возможно, начальной стадией процесса является окисление этилового спирта в ацетальдегид:



Подтверждением может служить тот факт, что значительное количество исходного оксида ртути восстанавливается до металлической ртути, в отсутствие спирта реакция идет гораздо труднее. Полученный ацетальдегид меркурируется тремя другими молекулами оксида:

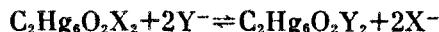


Далее это соединение окисляется следующей молекулой оксида ртути до натриевой соли соответствующей кислоты. Всего до металлической ртути восстанавливается до 40% исходного оксида. При межмолекулярном отщеплении воды образуется меркарбид (наряду с этим протекает отщепление воды от гидроксильных групп ртути):



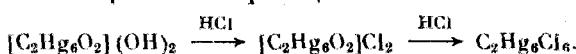
Кроме этилового спирта в качестве исходного вещества могут быть использованы предельные спирты, альдегиды, целлюлоза, крахмал, кислоты. Этангексамеркарбид (правильность этого названия будет обсуждена) может быть получен из этанола, первичного и вторичного пропанола. Если в качестве исходных веществ используют не спирты или спирты, сильно отличающиеся по молекулярному весу от этанола, то свойства полученных меркарбидов сильно изменяются. Ни метиловый спирт, ни формальдегид не образуют меркарбиды или аналогичные им продукты.

В соответствии с формулой $C_2Hg_6O_2X_2$, где X – анион, способный к обмену,



теоретическая обменная емкость составляет около 1,5 мэкв/г. Реальные значения обменной емкости весьма близки к теоретическим: согласно [6], они составляют по бромид-иону — 1,4, по гидроксил-иону — 1,5, по хлорид-иону — 1,5; а согласно [143], — по иодид-иону — 1,34, по этилат-иону — 1,37 и по хлорид-иону — 0,052 мэкв/г. Низкое значение обменной емкости по хлорид-иону в последнем случае, очевидно, определяется более высокой прочностью связи с гидроксил-ионом по сравнению с хлорид-ионом. Поскольку теоретическая и реальная величины обменной емкости меркарбидов примерно совпадают, то совершенно ясно, что доступными являются центры как на поверхности меркарбида, так и в его объеме.

В некоторых случаях обменная емкость меркарбида может значительно возрастать за счет протекания реакции



Эта реакция обратима, и обработка хлорида гидроксидом натрия приводит к получению исходного меркарбида. Однако структура в этом случае претерпевает серьезные изменения.

Основываясь на структуре этангексамеркарбида, иначе называемого, по имени первого исследователя, основанием Гофмана, можно предположить, что он обладает активными центрами только одного типа — бренстедовского. Обменная емкость меркарбида, установленная при исследовании основных центров индикаторным методом в присутствии 2,4-динитроанилина с $pK_a = 15,0$, составила 1,5 ммоль/г [144]. Такое же значение было получено и при определении обменной емкости в растворах KI и H₂. В то же время в присутствии 4-хлоранилина концентрация основных центров составила 0,8 ммоль/г. Это может свидетельствовать о наличии в молекуле меркарбида центров двух типов.

В литературе нет единого мнения о том, являются ли меркарбиды производными этана [144, 145] или метана [146—149]. Этот вопрос остается открытым уже довольно длительное время. Обнаружение центров двух типов, обладающих различной силой, причем примерно в одинаковом количестве, говорит, на наш взгляд, в пользу правильности названия «этангексамеркарбид» [144]. Еще одним доводом в пользу отнесения этого соединения к производным этана служит тот факт, что ни разу не удавалось наблюдать значений обменной емкости больше 1,5 ммоль/г, т. е. большие теоретической величины для этангексамеркарбида, тогда как теоретическая обменная емкость метантетрамеркарбида должна составлять 2,3 ммоль/г.

Поразительно, что данные элементного анализа во всех случаях подтверждают именно ту структуру, которую предлагают авторы, хотя методика получения меркарбида всегда одинакова.

Меркарбиды обладают жесткой структурой и имеют довольно большие полости, доступные для таких ионов, как Br⁻, I⁻, SCN⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻. По нашим данным [143], в поры меркарбида могут проникать нормальные спирты C₇—C₁₀, бензойная кислота.

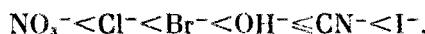
Уникальная химическая стабильность меркарбидов определяется прочностью связи C—Hg. Особенно поразительна стойкость меркарбида в растворах кислот. Гидроксомеркарбид реагирует с кислотами, образуя соответствующие соли, которые устойчивы в концентрированных минеральных кислотах, даже в царской водке. Он также стабилен по отношению к таким окислителям, как перманганат калия, хромовые кислоты, гипохлориты и гипобромиты, а с восстановляющими агентами медленно реагирует при нагревании (при нагревании с гидразингидратом образуется смесь газов, один из которых этан [142]).

Обработка меркарбида кислотами приводит к образованию солей двух типов — продукта замещения двух гидроксидных групп и продукта заме-

щения всех кислородных групп. Возникает вопрос о том, как охарактеризовать эту способность меркарбидов с точки зрения основных свойств и способности к ионному обмену. С одной стороны, твердое тело может сортировать анионы из жидкой (и газовой) фазы, причем обратимо, т. е. на лицо ионный обмен. Поскольку обмен сопровождается разрывом полярной ковалентной связи, то центр, на котором происходит обмен, является бренстедовским. С другой стороны, определить априори такой основный или обменный центр ни с помощью индикаторного метода, ни с помощью анионного обмена невозможно. Шестизэквивалентный обмен можно обнаружить лишь титрованием минеральной кислотой высокой концентрации, что приводит к недопустимому изменению структуры.

Термическая стабильность меркарбида не столь высока, как его химическая стабильность. При нагревании на воздухе гидроксомеркарбид взрывается с сильным бризантным эффектом, расходятся лишь данные о температуре взрыва — от 120 [145] до 250°С [142]. Наши эксперименты, проведенные методом ДТА, показали, что на воздухе меркарбид взрывается при 140°С, а в жидкой фазе устойчив неопределенно долго при 200°С [143].

Ряд селективности меркарбида по отношению к различным анионам имеет следующий вид [6]:



VIII. ГЕТЕРОПОЛЯРНЫЕ СОЛИ

Известно, что нерастворимые соли часто способны выступать в качестве ионообменных материалов [75]. Их свойства изучены весьма подробно [6]. Однако все описанные соединения представляют собой или катионообменники, или амфотерные вещества. Соединений на основе солей, обладающих ярко выраженными основными свойствами и проявляющих их в широком диапазоне, известно немного. Одним из классов таких соединений являются, в частности, теллуриды переходных металлов [150, 151].

Выше уже говорилось о том, что трудно провести границу между гидроксидами и сложными оксидами, получаемыми прокаливанием гидроксидов. На наш взгляд, критерием может служить переход оксидов в гидроксиды в водной фазе, наблюдаемый, например, у шинелей, полученных из смешанных гидроксидов, и не наблюдавшийся у упомянутых теллуридов.

Теллуриды циркония [150] и олова [151], а также некоторые молибдаты [152] являются хорошими анионообменниками с весьма незначительным числом кислых центров. Теллуриды получают методом гидротермального синтеза в очень кислой среде. Осадок обычно подвергают старению в течение длительного времени при повышенной температуре.

Анионообменную емкость теллуридов определяли по хлорид-ионам, хотя в дальнейшем было установлено, что данные соединения обладают пониженной селективностью по отношению к этим анионам. Емкость теллурида олова составила 1,12, теллурида циркония — 0,98 мэкв/г [150, 151].

Представления о статическом образовании обменных центров применимы и к сложным оксидам и к солям, хотя отклонения от идеального распределения в этом случае значительно меньше.

Теллуриды являются истинными ионообменниками, анионный обмен в них полностью обратим. Для теллурида циркония селективность падает в следующем ряду анионов [150]:



Для теллурида олова такой ряд выглядит следующим образом [151]:

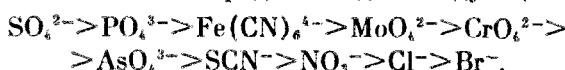


Таблица 9

Содержание основных центров на поверхности окисленного угля, прогретого при 800°C , в зависимости от времени окисления [154]

Содержание основных центров	Время окисления, ч					
	0	0,5	1	2	4	6
Количество ммоль/г	94	149	164	173	208	210
Поверхностная концентрация, центр/ м^2	0,54	0,58	0,53	0,54	0,58	0,45

Теллуриды представляют собой белые твердые аморфные вещества, структура которых должна быть довольно жесткой. Они очень хемостабильны и неопределенно долго устойчивы в кислых ($1\text{--}5\text{ M}$), щелочных ($1\text{--}2\text{ M}$) и солевых (5 M) растворах.

Для максимального замещения анионов в теллуридах требуется 36 ч при концентрации $0,8\text{--}0,9\text{ M}$ [150, 151].

IX. УГЛЕРОДНЫЕ АНИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Известно, что активированные угли обладают как катионо-, так и анионообменными свойствами. Уголь, полученный прокаливанием сахарозы, приобретает максимальную основность после прогрева до 400°C [7]. Его емкость, измеренная путем титрования бензойной, уксусной и соляной кислотами, составила 48,2; 26,5 и 0,43 ммоль/г соответственно.

С целью повышения основности углей были изучены различные способы активации их поверхности. Примечательно, что максимальное число основных центров было отмечено у образцов, прокаленных при 800°C [7].

Как кислотные, так и основные свойства активированных углей определяются наличием на их поверхности кислородных группировок. При исследовании кислотно-основных свойств углей, полученных окислением вспученного графита в жидкой фазе перекисью водорода, наблюдалась корреляция между составом жидкой фазы и соотношением кислых и основных центров. Было установлено, что это соотношение может изменяться в широких пределах; анионообменная емкость при минимальном содержании кислых центров составляет $\sim 2\text{ мэкв/г}$. Существенного подавления кислотных групп добиться не удалось.

При замене окисляющего агента количество и соотношение кислых и основных центров может меняться в десятки раз [153].

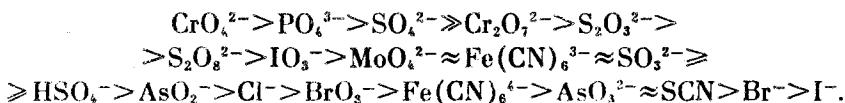
С увеличением времени окисления содержание как основных, так и кислотных групп на поверхности углерода, окисленного азотной кислотой или бихроматом калия, увеличивалось, причем в расчете на единицу поверхности число основных групп оставалось примерно постоянным [154] (табл. 9).

Основные группы на поверхности — это карбоксильные, лактоновые, фенольные, карбонильные и пироновые группы. При термической обработке карбоксильные, карбонильные и фенольные группы легко распадаются, тогда как число лактоновых групп изменяется значительно меньше. Число основных групп при прокаливании возрастает примерно в 10 раз, а увеличение температуры обработки выше 800°C приводит к его снижению.

X. ДРУГИЕ АНИОННЫЕ

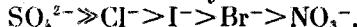
Имеются соединения, которые не относятся к перечисленным выше группам или, обладая амфотерными свойствами, проявляют ярко выраженный основный характер, по крайней мере в некоторых условиях.

Так, описан новый анионообменник, проявляющий свои свойства в нейтральной и основной средах, который представляет собой продукт взаимодействия иона алюминия с триэтаноламином [155]. Две молекулы триэтаноламина связаны в нем с одним атомом алюминия, а мольное отношение азот : алюминий всегда равно 3. Формула и структура вещества не установлены. Строго говоря, данное соединение не может быть отнесено к «неорганическим». Однако анионообменными свойствами обладают и вещества, получаемые путем его прокаливания при температурах до 300°С. Данный анионит обладает обменной емкостью около 1 мэкв/г, что коррелирует с содержанием группы $-N^+ -$. Он стабилен в нейтральных и щелочных (2 М) растворах, а в кислых растворах легко распадается. Особенное сродство анионит проявляет к гидроксил-иону. Остальные анионы располагаются в следующий ряд:



Варьируя pH и состав жидкой фазы, можно несколько изменить селективность. Скорость установления равновесия довольно высока, равновесие устанавливается за несколько минут.

В работе [156] были использованы следующие соединения, проявляющие анионообменные свойства: полисурьмянная кислота, гидратированный оксид олова и гидратированный оксид титана. Эти соединения выпускаются промышленностью именно как анионообменники. Их емкость довольно низка и составляет 0,2–0,5 мэкв/г. Ни один из изученных ионообменных процессов не является истинно обратимым, а в некоторых случаях, в частности в случае ионов иода, скорее всего, происходит не обмен, а просто присоединение. Ряды селективности изученных соединений примерно одинаковы:



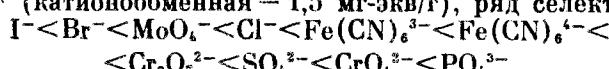
Данные соединения стабильны как в основных, так и в кислых (0,1 М) средах, однако претерпевают дегидратацию примерно при 130°С в условиях термообработки на воздухе. Все изученные вещества обладают большим количеством катионаобменных центров.

Обменная емкость гидратированного оксида церия [137] падает с ростом температуры высушивания, что, возможно, связано с уменьшением удельной поверхности. Для этого соединения получен следующий ряд селективности:



Анионный обмен на гидратированных оксидах, изучавшийся в различных работах [122, 123], проводили в нейтральной и слабокислой средах, так как гидратированные оксиды являются в основном веществами амфотерного характера, да и в кислых средах они, как правило, не стабильны. Кроме того, свойства гидратированных оксидов сильно зависят от метода синтеза.

Гидратированный оксид олова [157] оказался устойчивым к действию растворов азотной и серной кислот. Его анионообменная емкость достигала 2 мг-экв/г (катионаобменная — 1,5 мг-экв/г), ряд селективности имел вид



Использование ионообменников амфотерного типа для поглощения и разделения анионов не требует их дополнительной обработки. В некоторых же случаях наличие кислых центров совершенно недопустимо. Тогда пе-

ред использованием анионита кислые центры следует отравить каким-либо сильным основанием, например раствором KOH. Однако этот процесс, как и любой процесс ионного обмена, является обратимым, и при использовании такого ионита следует контролировать обратный переход основания в жидкую фазу.

Фосфаты переходных металлов, особенно фосфаты циркония, широко известны как катионообменные материалы [6]. Значительно слабее изучены свойства фосфата циркония как анионообменника [158]. Анионообменными свойствами обладают также соли сурьмяной и мышьяковой кислот, соли гетерополикислот [159].

Ионообменные свойства ферроцианидов и вообще цианидов известны довольно широко [2, 6]. Однако исследовались в основном их катионообменные свойства, хотя имеются сведения, что некоторые цианиды являются только анионообменниками [6].

Высказано мнение, что основными свойствами должны обладать цианиды, содержащие катионы металлов различной степени окисления [160]. Способы получения анионообменников типа $[Zn_2Co(CN)_6]OH$ и $[Zn_2Fe(CN)_6]OH$ описаны довольно подробно [161], изучены и некоторые их свойства. По своему строению эти соединения очень похожи на двойные гидроксиды. Правда, цианиды имеют жесткую структуру гексагональной модификации, поэтому они являются отличными молекулярными ситами, способными разделять различные органические молекулы. Анионообменная емкость $[Zn_2Co(CN)_6]OH$ составляет 2,5–2,7 ммоль/г, количество кислых центров незначительно. Данные анионообменники представляются весьма перспективными, однако их подробное изучение еще впереди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
2. Никольский Б. П., Романков П. Г. Иониты в химической технологии. Л.: Химия, 1982. 416 с.
3. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.
4. Рухляда Н. Н., Леонова Е. В. // Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии: Тез. докл. Воронеж, 1986. Т. 2. С. 59.
5. Полянский Н. Г., Тулупов П. Е. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1650.
6. Амфlett Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 180 с.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
8. Бреек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
9. Якобс Л. Карбонийионная активность цеолитов. Л.: Химия, 1983. 142 с.
10. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. 241 с.
11. Романовский Б. В., Карташев Ю. И. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 758.
12. Староверов Д. В., Капустин А. Е. // Катализ и катализаторы. 1987. Т. 25. С. 78.
13. Feitknecht W., Michel K., Buser H. W. // Helv. chim. acta. 1951. N 14. S. 119.
14. Feitknecht W., Buser H. W. // Ibid. 1951. N 14. S. 128.
15. Reichle W. T. // Solid State Ionics. 1986. N 22. P. 135.
16. Allman R. // Chimia. 1970. B. 24. N 3. S. 99.
17. Allman R. // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 972.
18. Allman R., Japsen H. P. // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1969. N 12. S. 544.
19. Allman R. // Ibid. 1969. N 12. S. 552.
20. Желудкова Г. В., Мун А. И. Состав и ионообменные свойства трехкомпонентной системы гидроксидов железа, алюминия, кремния // Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ № 6-хп88.
21. Miyata S. // Clays Clay Miner. 1975. V. 23. P. 369.
22. Miyata S., Kimura T. // Chem. Lett. 1973. P. 843.
23. Miyata S., Okada A. // Clays Clay Miner. 1977. V. 25. P. 14.
24. Mascolo G., Marino O. // Miner. Mag. 1980. V. 43. P. 619.
25. Пат. 4458026 США // РЖХим. 1968. 9Л268П.
26. Вольгин В. В., Леонтьева Г. В., Томчук Т. К. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1986. № 6. С. 73.
27. Taylor R. M., Schwertmann U., Fechner H. // Clay Miner. 1985. V. 20. P. 147.
28. Шарыгин Л. М., Мусеев И. Е., Гончар В. Ф. // Ионный обмен и ионометрия. 1986. № 5. С. 9.
29. Taylor R. M. // Clay Miner. 1980. V. 15. P. 369.

30. *Mascolo G.* // Cem. and Concr. Res. 1986. V. 16. P. 610.
 31. *Sato T., Shimada M.* // Karyaku (Chemistry). 1987. V. 42. P. 708.
 32. *Christensen A. N., Fjellvag H., Lehmann M. S.* // Acta chem. scand. A. 1988. V. 42. P. 117.
 33. *Данилов В. П., Галимова Л. А., Юдович Б. Э.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 1683.
 34. *Пушнякова В. А., Коцупало Н. П., Бергер А. С.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 14. № 6. С. 108.
 35. *Reichle W. T.* // J. Catal. 1985. V. 94. P. 547.
 36. *Данилов В. П., Галимова Л. А.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1605.
 37. *Данилов В. П., Юдович Б. Э., Шебанов Н. А.* // Там же. 1988. Т. 33. С. 791.
 38. *Чаль В. П.* // Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. С. 158.
 39. *Данилов В. П., Беломестных И. П., Маркова Т. А.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 691.
 40. *Казанцева Н. М.* О строении смешанных гидроксидов хрома и никеля // Рукопись деп. в ВИНИТИ. № 575-82.
 41. *Данилов В. П., Краснобаева О. И., Лепешков И. Н.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 2534.
 42. *Ермоленко Е. Н., Ерофеев Б. В., Федорова Г. А.* // Весні АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 6. С. 17.
 43. *Данилов В. П., Беломестных И. П., Войкина Н. В.* // 9 Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Ужгород, 1985: Тез. докл. Киев, 1985. С. 159.
 44. *Schollhorn R., Otto B.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1222.
 45. *Pinnavaia T. J., Martin K. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 541.
 46. *Boehm H.-P., Steine J., Viewegger C.* // Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 259.
 47. *Hashi K., Kikkawa S., Koizumi M.* // Clays Clay Miner. 1983. V. 31. P. 152.
 48. *Данилов В. П., Краснобаева О. И., Лепешков И. Н.* // 14 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. Т. 1. М., 1989. С. 67.
 49. Пат. 4661282 США // РЖХим. 1988. 4Л230И.
 50. *Данилов В. П., Краснобаева О. И., Лепешков И. Н.* // 7 Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу: Тез. докл. Фрунзе, 1988. С. 154.
 51. *Poerpelmeier K. R., Hwu S.-J.* // Inogr. Chem. 1987. V. 26. P. 3297.
 52. *Srivastava S. K., Jain C. K.* // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. 1986. V. 100. P. 255.
 53. *Парамзин С. М., Криворучко О. П., Буянов Р. А.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 20.
 54. *Taylor R. M.* // Clay Miner. 1984. V. 19. P. 591.
 55. *Hernandez M. J., Ulibarri M. A., Cornejo J.* // J. Thermal. Anal. 1986. V. 31. P. 633.
 56. *Schollhorn R., Medinbonre A.* // Rev. chim. miner. 1986. V. 23. P. 816.
 57. *Trifiro F., Vaccari A., Del Piero G.* // Charact. Porous Solids: Proc. IUPAC Symp. Amsterdam, 1988. P. 571.
 58. *Himelfarb P. B., Simmons G. W., Klier K.* // Catal. Charact. Sci.: Surface and Solid Chem. Symp. 188th Meet. Amer. Chem. Soc. 1985. P. 351.
 59. *Mascolo G., Marroccoli M.* // Cem. and Concr. Res. 1986. V. 16. P. 679.
 60. *Желудкова Г. В., Мун А. И., Севрюгина Н. Н.* Об ионообменных свойствах диоксида олова, модифицированного гидроксидами хрома и алюминия // Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ № 272-хп86.
 61. Пат. 4351814 США // РЖХим. 1983. 13Л62П.
 62. Пат. 4710551 США // РЖХим. 1988. 17C464П.
 63. Пат. 4458026 США // РЖХим. 1985. 11A233П.
 64. Пат. 4547620 США // РЖХим. 1986. 13Н94П.
 65. А. с. 1282887 СССР/Б. И. 1987. № 2.
 66. Пат. 4629626 США // РЖХим. 1987. 180258П.
 67. Пат. 235794 ЧСФР // РЖХим. 1987. 13Л156П.
 68. Пат. 38192 НРБ.
 69. Пат. 748271 США // РЖХим. 1988. 4Л241П.
 70. А. с. 1125043 СССР // Б. И. 1984. № 43.
 71. А. с. 1274763 СССР // Б. И. 1986. № 45.
 72. *Yamaguchi O., Taguchi H., Yoshinaka M.* // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 1587.
 73. *Бортун А. И., Беляков В. П., Стрелко В. В.* // Синтез и физ.-хим. свойства неорганических сорбентов. Киев: Наук. думка, 1986. С. 16.
 74. *Вольхин В. В.* // Химия и технология неорганических сорбентов. Пермь, 1980. С. 3.
 75. *Вольхин В. В., Егоров Ю. В.* // Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 25.
 76. *Вольхин В. В., Леонтьева Г. В., Томчук Е. К.* // Ионный обмен и ионометрия. 1988. № 6. С. 43.
 77. *Mascolo G.* // Miner. Petrogr. Acta. 1985. V. 29-A. P. 163.
 78. *Исупов В. П., Пушнякова В. А.* // 7 Всесоюз. конф. по химии и технологии редк. щелоч. элементов: Тез. докл. Апатиты, 1988. С. 46.

79. Дементьева С. Д., Рязанцева С. Ю. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 2134.
80. Tshi S.-J., Poerpeelmeter K. R. // 194th ACS Nat. Meet. Washington, 1987. Р. 701.
81. Miyata S. // Clays Clay Miner. 1983. V. 31. Р. 305.
82. Кудрявцев П. Г., Оноприй С. А., Вольхин В. В. Модифицирование оксигидратных сорбентов путем введения легирующих добавок // Рукопись деп. в ВИНИТИ № 6445-В.
83. Анциферова В. В., Иstrupov В. П. // 7 Всесоюз. конф. по химии и технологии редк. щелоч. металлов. Тез. докл. Апатиты, 1988. С. 43.
84. Иstrupov В. П., Чупохина Л. Э., Пушнякова В. А. // Там же. С. 46.
85. Данилов В. П., Сахаров В. В., Сергунин Н. П. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 1739.
86. Данилов В. П. // Там же. 1977. Т. 22. С. 2100.
87. Miyata S., Hattori H., Tanabe K. // Nippon Kogaku Zasshi. 1971. V. 92. Р. 514.
88. Miyata S. // Clays Clay Miner. 1980. V. 28. Р. 50.
89. Вольхин В. В., Томчук Т. К., Леонтьева Г. В. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн. хим. и геол. наук. 1986. № 3. С. 44.
90. Kohjiya S., Nakatsuka T., Kawasaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. Р. 2449.
91. Pawlaczek J., Urbowicz C., Ewertowska D. // Acta Pol. Pharm. 1987. V. 44. Р. 517.
92. Пат. 4656456 США // РЖХим. 1988. 4Л230П.
93. Pinnavaia T. J., Kwon T. // Chem. Mater. 1989. № 1. Р. 381.
94. Giannelis E. P., Nocera O. G., Pinnavaia T. J. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. Р. 203.
95. Pinnavaia T. J., Rameswaran M., Dimotakis E. D. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V. 87. № 14. Р. 217.
96. Rameswaran M., Rightor E. G., Pinnavaia T. J. // Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Calgary, 1988. Р. 783.
97. Newsham M. D., Giannelis E. P., Pinnavaia T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. Р. 3885.
98. Miyata S., Hirose T. // Clays Clay Miner. 1978. V. 26. Р. 441.
99. Tsugio S., Takayoshi W., Masahiko S. // Ind. Eng. Chem. Prod. and Dev. 1986. V. 25. Р. 89.
100. Mascolo G. // Thermochim. Acta. A. 1985. V. 92. Р. 553.
101. Данилов В. П. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 1710.
102. Минералогические таблицы. М.: Недра, 1981. С. 374.
103. Ulibarri M. A., Barriga C., Cornejo J. // Thermochim. acta. 1988. V. 135. Р. 231.
104. Ulibarri M. A., Hernandes M. J., Cornejo J. // Ibid. 1987. V. 113. Р. 79.
105. Reicke W. T. // Chemtech. 1986. V. 16. Р. 58.
106. Корка Н., Beneke K., Lagaly G. L. // J. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 123. Р. 427.
107. Пат. 4774212 США.
108. Капустин А. Е. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 43. С. 1465.
109. Kwon T., Tsigdinos G. A., Pinnavaia T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. Р. 3653.
110. Mascolo G. // Thermochim. acta. 1986. V. 102. Р. 67.
111. Mascolo G., Marino O. // Ibid. 1982. V. 55. Р. 377.
112. Schollhorn R., Otto B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. № 20. Р. 1559.
113. Kohjiya S., Toshiniko S., Nakayama T. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. Р. 231.
114. Данилов В. П., Галимова Л. А., Лепешков И. И. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 1026.
115. Reicke W. T., Kang S. Y., Everhardt D. S. // J. Catal. 1986. V. 101. Р. 352.
116. Капустин А. Е. // Хим. пром-сть. 1990. № 5. С. 317.
117. Ulibarri M. A., Cornejo J., Hernandes M. J. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. Р. 1168.
118. Рогачева Н. П., Кулинич О. В., Алексеев А. И. Физико-химические и термодинамические величины гидроксоалюминатов магния // Рукопись деп. в ВИНИТИ № 582-В87.
119. Шабловский В. О., Тихавый В. Ф. // Неорг. ионообмен. материалы. 1980. № 2. С. 128.
120. Данилов В. П., Галимова Л. А., Лепешков И. И. Условия образования двойного гидроксосульфата алюминий-магния // Рукопись деп. в ВИНИТИ № 5338-В.
121. Вольхин В. В., Томчук Т. К., Леонтьева Г. В. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн. хим. и геол. наук. 1986. № 5. С. 61.
122. Бойчинова Е. С. // Ионный обмен и ионометрия. 1984. № 4. С. 76.
123. Белякова Л. А. // Адсорбция и адсорбенты. 1982. № 10. С. 59.
124. Bish D. L. // Bull. Miner. 1980. V. 103. Р. 170.
125. А. с. 1487974 СССР // Б. И. 1988. № 3.
126. Dutta P. K., Puri M. // J. Phys. Chem. 1989. № 93. Р. 376.
127. Ikeda T., Amoh H., Yasunaga T. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. Р. 5772.
128. Suzuki E., Okamoto M., Ono Y. // Chem. Lett. 1989. № 8. Р. 1465.
129. Ikeda T., Sasaki M., Yasunaga T. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. Р. 4413.

130. Минералы. 1967. Т. 2. С. 470.
131. *Koritnig S., Susse P.* // *Tschermarks. Miner. Petr. Mitt.* 1975. В. 22. С. 79.
132. *Bish D. L., Briendley G. W.* // *Amer. Miner.* 1977. V. 62. P. 458.
133. *De Waal S. A.* // *Ibid.* 1974. V. 56. P. 1077.
134. *Nickel E. H., Clarke R. M.* // *Ibid.* 1976. V. 61. P. 366.
135. *Briendley G. W.* // *Bull. Miner.* 1980. V. 103. P. 161.
136. *Piret P., Delens M.* // *Ibid.* 1980. V. 103. P. 113.
137. *Nickel E. H., Clarke R. M.* // *Amer. Miner.* 1976. V. 61. P. 366.
138. *Himelfarb P. B., Simmons G. W., Klier K.* // *Catal. Charact. Sci.: Surface and Solid Chem. Symp.* 188th Meet. Amer. Chem. Soc. Philadelphia, 1984. Washington, D. C. 1985. P. 351.
139. *Bish D. L., Briendley G. W.* // *Nature.* 1980. № 263. P. 353.
140. *Dyer A., Malik S. A., Araya A.* // *Recent developments in ion-exchange.* Amsterdam: Elsevier, 1987. P. 257.
141. Пат. 7923145 Великобритания.
142. *Whitemore F. C.* // *Organic compounds of mercury.* N. Y.: Chem. Catalog. Company, 1921.
143. Канустин А. Е. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МХТИ, 1984. 157 с.
144. Канустина Е. В., Канустин А. Е. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. С. 1272.
145. Weiss A., Weiss A. // *Z. anorg. Chem.* 1955. В. 282. С. 324.
146. Grdenic D., Sicirika M., Korpar-Colig B. // *J. Organometal. Chem.* 1978. V. 153. P. 1.
147. Grdenic D., Kamenar B., Sicirika M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974. № 16. P. 646.
148. Grdenic D., Matcovic-Calogovic D., Sicirika M. // *J. Organometal. Chem.* 1987. V. 319. P. 1.
149. Breitinger D., Morell W. // *Z. Naturforsch.* B. 1977. B. 32. S. 1022.
150. Srivastava S. K., Singh A. K., Khanna R. // *Indian. J. Chem.* 1985. V. A24. P. 254.
151. Srivastava S. K., Singh A. K., Khanna R. // *Ibid.* 1987. V. A26. P. 534.
152. Malik W. U., Srivastava S. K., Garg M. // *Indian. J. Technol.* 1985. V. 23. P. 476.
153. Neffe S., Pater J. // *Przem. Chem.* 1985. V. 64. P. 394.
154. Parier E., Li S., Donnet J. B. // *Carbon.* 1987. V. 25. P. 243.
155. Rawat P., Iqbal M., Alam M. // *Ann. chim. (Ital.).* 1985. V. 75. P. 87.
156. Dyer A., Malik S. // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1981. V. 43. P. 2975.
157. Donaldson J. D., Fuller M. J. // *Ibid.* 1970. V. 32. P. 1703.
158. Maya L. // *Ibid.* 1981. V. 43. P. 400.
159. Terada K. // *Bunseki.* 1980. № 68. P. 539.
160. Пат. 2152528 Великобритания // РЖХим. 1986. 7П329П.
161. Kuypers J., Boxhoorn G. // *J. Catal.* 1987. V. 105. P. 163.
162. Пат. 3843713 ФРГ // РЖХим. 1989. 20Л205П.

Мариупольский металлургический
институт