

УДК 546.623.34

В.П. ИСУПОВ

ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Показано, что кристаллические тригидроксиды алюминия $Al(OH)_3$ (гиббсит, байерит, нордстрандит) могут выступать в качестве слоистой интеркаляционной матрицы, в которой размещение солей металлов осуществляется специфическим образом. Небольшие по размерам катионы (лития, магния и переходных металлов) размещаются внутри октаэдрических пустот алюминий-гидроксидного слоя, а анионы и молекулы воды — между алюминий-гидроксидными слоями. Такой характер локализации небольших катионов приводит к появлению молекулярно-ситового эффекта: большие по сравнению с размерами октаэдрических пустот катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) не интеркалируют в тригидроксиды алюминия. На первом этапе интеркаляции солей лития происходит внедрение катионов, анионов и молекул воды в межслоевое пространство гидроксида алюминия с последующим переходом лития в пустоты слоя.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно существующим представлениям процессы интеркаляции представляют собой обратимые топотаксиальные химические реакции, в которых происходит внедрение молекул гостей (атомов, ионов) в матрицу твердого тела [1]. Интерес к этим процессам связан с возможностью синтеза новых соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые зачастую трудно или невозможно получить с помощью традиционных химических методов синтеза. Поэтому поиск новых интеркаляционных систем (матрица хозяина + молекулы гостей), исследование механизма образования и выявление областей их использования представляют несомненный интерес. Наибольшее число работ посвящено процессам интеркаляции в системы с двумерной структурой матрицы хозяина. Анализ многочисленных литературных данных об интеркаляционных системах, содержащих самые разнообразные матрицы и гостевые молекулы, показывает, что характерной особенностью процесса интеркаляции в слоистые структуры является внедрение гостевых молекул в межслоевое пространство [1—28]. Это приводит к тому, что в одну и ту же слоистую матрицу могут интеркалировать достаточно различные по параметрам и геометрии молекулы, размер которых может отличаться на десятки ангстрем, т.е. отсутствует молекулярно-ситовый эффект.

С другой стороны, существует достаточно много соединений со слоистой структурой, потенциально способных к размещению небольших по размеру гостевых молекул не только в межслоевом пространстве, но и внутри слоев. Примером могут служить такие хорошо известные соединения как диоктаэдрические алюмосиликаты (каолиновые минералы, монтмориллонит и др.), содержащие октаэдрические пустоты в слоях.

Таким образом, исследование возможности и механизма синтеза интеркаляционных соединений за счет фиксации гостевых молекул не только в межслоевом пространстве, но и в молекулярных пустотах внутри слоев может существенно расширить наши представления о процессах интеркаляции в слоистые матрицы. Среди матриц слоистого типа, слои которых содержат пустоты, особый интерес представляют кристаллические тригидроксиды алюминия (гиббсит, байерит, нордстрандит). Основной структурный мотив тригидроксидов — двумерные слои, соединенные водородными связями. Слои состоят из двух сеток плотноупакованных гидроксид-ионов. Ионы алюминия занимают две трети октаэдрических пустот этой упаковки, одна треть октаэдрических пустот, радиус которых составляет 0,60—0,70 Å, не занята [29—34]. В отличие от диоктаэдрических алюмосиликатов [3, 11] октаэдрические пустоты не экранированы кремнекислородной сеткой и имеют непосредственный выход в межслоевое пространство. Поэтому можно предположить, что такой размер и доступность пустот позволяют разместить в них небольшие катионы (лития, алюминия, магния, никеля, кобальта) без существенной деформации слоя. Действительно, расположение небольших катионов в октаэдрических пустотах плотной упаковки гидроксид-ионов без ее существенной деформации наблюдается для ряда минералов: брусита $Mg(OH)_2$, гидроталькита и манассеита $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [35—40]. Так как размер этих пустот мал для размещения в них более крупных катионов (натрия, кальция, калия и др.) без существенной деформации плотной упаковки, то это позволяет ожидать возможность проявления ранее не наблюдавшегося молекулярно-ситового эффекта при интеркаляции в слоистые матрицы. Наконец, из литературы известно, что аморфные гидроксиды алюминия являются эффективными селективными сорбентами солей лития из сложных солевых сред [41—44]. Хотя природа селективной сорбции и механизм этого процесса не известны, можно было думать, что они связаны с процессами интеркаляции. Совокупность этих данных позволяла предполагать, что кристаллические тригидроксиды алюминия могут выступать как интеркаляционные матрицы с молекулярно-ситовыми свойствами, способные к фиксации небольших катионов внутри гидроксидного слоя. Внедрение таких катионов в твердое тело должно сопровождаться для сохранения электронейтральности твердого тела либо одновременной интеркаляцией анионов в межслоевое пространство, либо катионным обменом. Поэтому исследование возможности и механизма синтеза интеркаляционных соединений за счет фиксации гостевых молекул не только в межслоевом пространстве, но и внутри слоев матрицы хозяина при интеркаляции катионов металлов в кристаллические тригидроксиды алюминия, изучение возможности проявления молекулярно-ситового эффекта при интеркаляции представляют несомненный интерес. Эти исследования были выполнены коллективом сотрудников Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Взаимодействие солей металлов с гиббситом

При исследовании взаимодействия поликристаллических образцов гиббсита с концентрированными водными растворами хлоридов металлов (Li, Na, K, Ca, Mg, Ni, Co, Cu, Sr) было обнаружено, что в условиях эксперимента (концентрация солей до насыщенного раствора, температура от комнатной до 360 К, время до 8 ч) реакция наблюдается только в случае солей лития [45, 46]. Следует отметить, что возможность взаимодействия гиббсита с солями лития была показана независимо

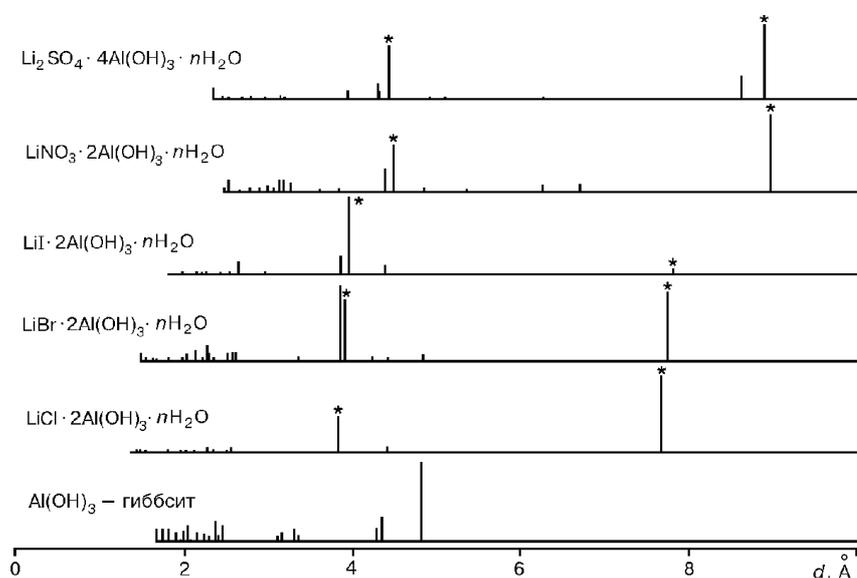


Рис. 1. Рентгенограммы гиббсита и продуктов его взаимодействия с LiCl, LiBr, LiI, LiNO₃, Li₂SO₄.

Звездочкой отмечены кратные межплоскостные расстояния с индексами (001)

в [47]. На рентгенограммах продуктов взаимодействия наблюдаются новые рефлексы, отличающиеся от рефлексов гиббсита. Положение этих рефлексов не изменялось, но их интенсивность возрастала при увеличении температуры синтеза, концентрации соли лития и времени процесса. При определенных условиях рефлексы гиббсита полностью исчезали и образовывались соединения, штрих-диаграммы которых приведены на рис. 1 [48—51]. Процесс взаимодействия приводит к существенному увеличению удельной поверхности твердого тела по сравнению с исходным гиббситом, а также к изменению морфологии кристаллов твердой фазы. Исходный гиббсит представляет собой сферолитовидные сростки призматических кристаллов с гексагональными плоскостями. Размер призматических кристаллов, составляющих сросток, по высоте и в базисной плоскости колеблется от 5—10 до нескольких десятков микрон. Морфология кристаллов исходного вещества свидетельствует о значительной генетической дефектности призматических кристаллов, составляющих сросток: наличие трещин, ступенек роста, блочный характер этих кристаллов. Полное превращение гиббсита приводит к распаду сростков на призматические кристаллы с делением последних на блоки. Возникающие блоки продукта имеют размеры $m \times n \times p$, где m, n, p меняются в пределах 0,5—5 мкм. Блоки состоят из пластинок толщиной несколько десятых микрометра. Удельная поверхность образующихся соединений составляет 3—5 м²/г, что существенно превышает удельную поверхность исходного гиббсита (0,1—0,2 м²/г). Наличие на рентгенограммах интенсивных рефлексов с кратными межплоскостными расстояниями свидетельствует о слоистости структуры образующихся продуктов. Атомное отношение Li/Al в синтезированных соединениях равно 0,5, а мольное отношение лития к аниону равно 1 для X — Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻ и 2 — для SO₄²⁻. В ИК спектрах синтезированных соединений (рис. 2) присутствуют полосы, харак-

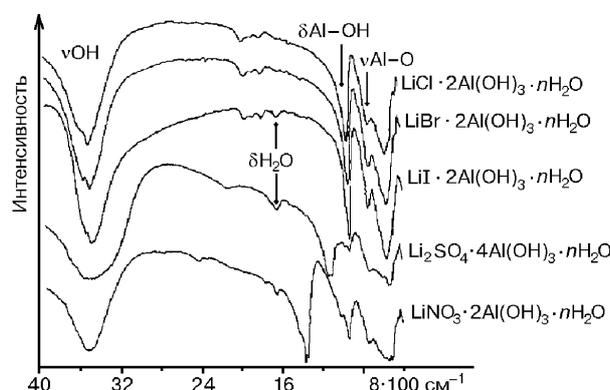


Рис. 2. ИК спектры продуктов взаимодействия гиббсита с солями лития

терные для валентных колебаний OH -групп, деформационных колебаний $\text{Al}-\text{OH}$ и молекул воды, валентных колебаний связи $\text{Al}-\text{O}$ комплекса $\text{Al}-\text{O}_6$ [48, 52, 53]. Величины химического сдвига в спектрах ЯМР высокого разрешения по ^{27}Al свидетельствуют о присутствии алюминия с октаэдрическим окружением по кислороду [52]. Таким образом, данные ИК и ЯМР спектроскопии указывают на то, что октаэдрическое окружение алюминия, характерное для исходного гиббсита, при взаимодействии сохраняется. Совокупность приведенных данных позволяет описать взаимодействие гиббсита с солями лития уравнением $\text{Li}_n\text{X} + 2n\text{Al}(\text{OH})_3 + p\text{H}_2\text{O} = \text{Li}_n\text{X} \cdot 2n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ—X). Содержание воды в синтезированных соединениях зависит от условий хранения образцов и изменяется от 0,5 до 4 молекул.

В [52—61] исследовано влияние концентрации солей лития, температуры, дисперсности твердой фазы и ее дефектности, а также типа растворителя на степень превращения гиббсита в ДГАЛ—X.

Зависимость степени превращения гиббсита в ДГАЛ—X от концентрации солей лития имеет сигмоидный характер (рис. 3) [53—55]. При небольших концентрациях степень превращения незначительна. Возрастание концентрации приводит к тому, что, начиная с некоторых ее значений, степень превращения резко возрастает. При дальнейшем повышении концентрации она изменяется слабо. Полученные данные свидетельствуют о том, что для количественного превращения исходного гидроксида алюминия в интеркаляционное соединение необходимы достаточно высокие концентрации солей лития. Качественно аналогичное влияние концентрации солей лития на их взаимодействие с кристаллическими гидроксидами отмечается в [47]. По своей реакционной способности взаимодействовать с гиббситом соли лития мо-

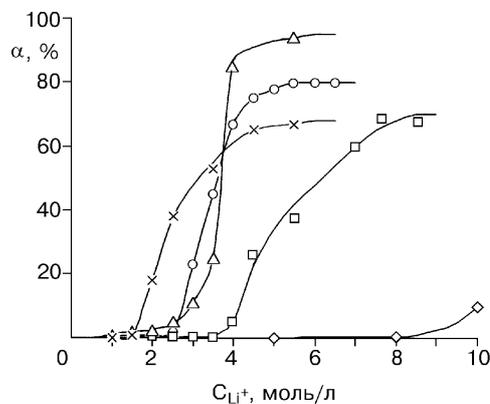


Рис. 3. Зависимости степени превращения гиббсита в ДГАЛ—X от концентрации лития в растворе (Li^+ моль/л) для: \circ — LiCl , \triangle — LiNO_3 , \times — Li_2SO_4 , \square — LiBr , \diamond — LiI .
Время взаимодействия: 1 ч для LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 ; 2 ч для Li_2SO_4

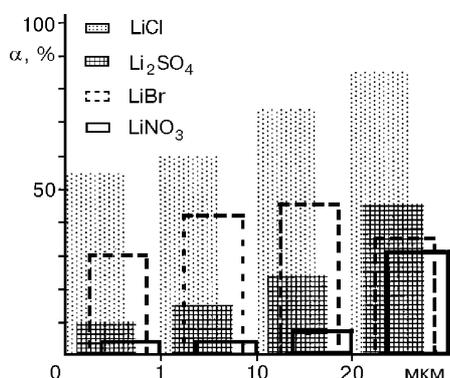


Рис. 4. Зависимости степени превращения гиббсита в ДГАЛ—X от размера частиц. Условия эксперимента: $T = 363$ К, время — 2 ч. Концентрация солей лития (моль/л): 4,4 (LiBr), 4 (LiNO₃), 4,5 (LiCl), 1,6 (Li₂SO₄)

гут быть расположены в следующей последовательности: $\text{LiCl} \approx \text{LiNO}_3 \approx \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{LiBr} > \text{LiI}$.

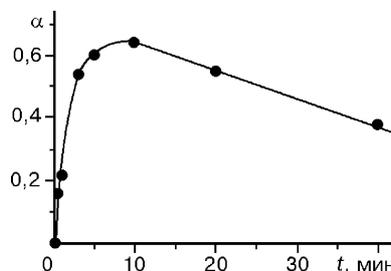
В [52, 54—57] обнаружена необычная зависимость степени превращения гиббсита в ДГАЛ—X от размера его частиц при фиксированном времени

взаимодействия (рис. 4). А именно, уменьшение размера частиц в интервале 20—1 мкм приводит к уменьшению степени превращения гиббсита в ДГАЛ—X. Величина эффекта различна для разных солей лития. Из полученных данных следует, что для синтеза ДГАЛ—X нет необходимости в предварительном измельчении исходного гидроксида алюминия. Более того, перед проведением процесса синтеза целесообразно предварительно удалять мелкие фракции гидроксида.

Исследование влияния дефектности исходного гидроксида алюминия на процесс его взаимодействия с солями лития было выполнено в [58, 59]. Изменение дефектности исходного гидроксида осуществляли путем механической обработки гиббсита в воздушной среде в планетарной мельнице-активаторе АГО-2. Зависимость степени превращения ГГ в ДГАЛ—Cl от времени предварительной механической обработки исходного гидроксида алюминия приведена на рис. 5. Видно, что даже кратковременная предварительная механическая обработка гиббсита приводит к существенному увеличению степени его превращения в ДГАЛ—Cl. Непрерывное возрастание степени превращения при увеличении времени обработки наблюдается до 10 мин активации, при которой происходит образование рентгеноаморфного продукта. Дальнейшее возрастание времени активации вызывает некоторое снижение степени превращения. Так как процесс механической активации гидроксида приводит не только к структурным нарушениям в твердом теле, но и сопровождается диспергированием, то для выяснения вклада структурных нарушений в увеличение скорости взаимодействия было проведено сравнение валовой кинетики взаимодействия хлорида лития с рентгеноаморфным и кристаллическим гидроксидами алюминия с одинаковой удельной поверхностью. Существенно более высокая скорость взаимодействия для рентгеноаморфного гидроксида по сравнению с кристаллическим свидетельствует о том, что определяющий вклад в увеличение реакционной способности вносит не изменение удельной поверхности, а изменение дефектности гидроксида. Аналогичный эффект влияния предваритель-

Рис. 5. Зависимость степени превращения гиббсита в ДГАЛ—Cl от времени предварительной механической активации.

Условия механической активации: активатор АГО-2; центробежное ускорение 60 g; отношение массы шаров к массе навески — 200:10. Условия взаимодействия механически активированного гидроксида алюминия с хлоридом лития: $T = 363$ К; $t = 3$ ч; $[\text{LiCl}] = 60$ г/л; отношение ж:т — 100:1



ной механической активации гиббсита на его взаимодействие наблюдается и для других солей лития (бромид, сульфата, нитрата) [59].

Влияние растворителя на процесс взаимодействия гиббсита с солями лития исследовано в [60, 61]. Было обнаружено, что частичная замена воды на одноатомные спирты приводит к существенному увеличению степени превращения гиббсита в ДГАЛ—X (X — Cl, Br, I).

Взаимодействие солей лития с байеритом

Взаимодействие водного раствора хлорида лития с байеритом, как и в случае гиббсита, приводит к образованию нового соединения с атомным отношением лития к алюминию, равным 0,5 [63]. Значения d/n для основных наиболее интенсивных рефлексов кратны друг другу и достаточно близки к таковым для ДГАЛ—Cl, полученного из гиббсита, что указывает на слоистый характер образующегося соединения (рис. 6). Однако в отличие от образцов, синтезированных из гиббсита, в области углов $2\theta = 20 \div 25^\circ$ присутствует диффузный фон, свидетельствующий о наличии дефектов упаковки. ИК спектр образующегося соединения близок по своему виду к спектру соединения, синтезированного на основе гиббсита (рис. 7). Учитывая все эти данные, формула образующегося соединения также может быть представлена в виде $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. В отличие от гиббсита удельная поверхность байерита в процессе взаимодействия практически не меняется ($26,6 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходного байерита и $25,1 \text{ м}^2/\text{г}$ для полученного соединения).

Структура ДГАЛ—X

Химический состав соединений $\text{Li}_n\text{X} \cdot 2n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, синтезированных при взаимодействии кристаллических тригидроксидов алюминия с солями лития, позволяет с формальной точки зрения рассматривать их как анионные формы двойного гидроксида алюминия и лития $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Как известно, этот гидроксид был получен впервые в 1900 г. Алленом и Роджерсом при его осаждении из литийсодержащего алюминатного раствора, образующегося при растворении металлического алюминия в растворе гидроксида лития [63]. Литийсодержа-

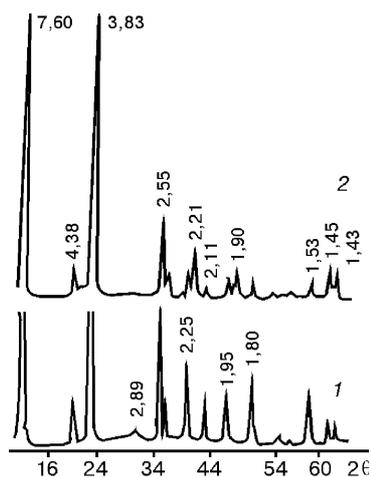


Рис. 6. Рентгенограммы ДГАЛ—Cl, синтезированных из гиббсита (1) и байерита (2)

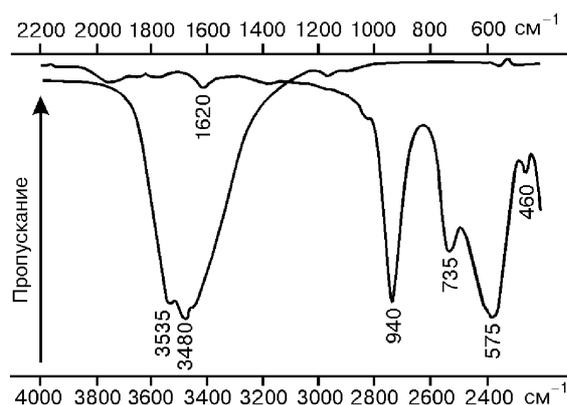


Рис. 7. ИК спектр ДГАЛ—Cl, синтезированного на основе байерита

щие алюминатные растворы могут быть получены также другими способами: взаимодействием гидроксида алюминия с раствором гидроксида лития [64], добавлением гидроксида лития к растворам алюмината натрия [65]. Подкисление литийсодержащего алюминатного раствора и подщелачивание кислых растворов, содержащих ионы алюминия и лития, приводят к образованию анионных форм двойного гидроксида алюминия и лития [65—67]. Наконец, образование анионных форм двойного гидроксида алюминия и лития может происходить при взаимодействии растворов алюминий-органических соединений с растворами солей лития. Так, Серна синтезировал карбонатную форму двойного гидроксида при добавлении раствора алюминий-три(сек-бутоксид) в бензоле в водный раствор карбоната лития [68]. В этом случае для получения кристаллического продукта требуется гидротермальная обработка полученного геля при 130 °С в течение нескольких дней.

Учитывая близкое сходство соединений, образующихся при взаимодействии кристаллических тригидроксидов с солями лития, с двойным гидроксидом алюминия (ДГАЛ—ОН) и его анионными формами (ДГАЛ—Х), рассмотрим имеющиеся представления о структурах этих соединений, выделенных из раствора.

Данилов с соавторами [69], основываясь на представлениях Файткнехта о структурах двойных гидроксидов [70], высказал предположение, что двойной гидроксид алюминия и лития и его анионные формы являются соединениями со слоистой структурой, состоящей из чередующихся слоев гидроксида алюминия и солей лития. Слои, содержащие соли лития, по мнению авторов этой работы, не упорядочены. Двойной гидроксид, его сульфатная и хлоридная формы были проиндексированы в гексагональной ячейке со следующими параметрами: ДГАЛ—ОН: $a = 8,75$, $c = 22,76$ Å; ДГАЛ—Cl: $a = 8,75$, $c = 22,76$ Å; ДГАЛ—SO₄: $a = 5,84$, $c = 26,60$ Å. Авторы считают, что параметр a является производным от параметра байерита в гексагональной установке. По мнению авторов, особенности строения ДГАЛ—Cl и ДГАЛ—SO₄ приближают их к твердым растворам и цеолитоподобным веществам.

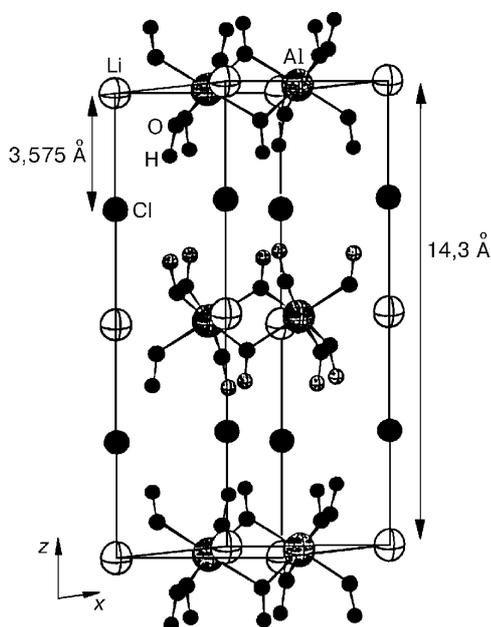
Близкий подход к описанию структур ДГАЛ—ОН, ДГАЛ—CO₃ и ДГАЛ—SO₄, полученных осаждением из раствора, изложен в работах [67, 71]. Авторы полагают, что в ДГАЛ—ОН слоевой пакет состоит из слоя гидроксида лития и слоя байерита, который является ведущим в структуре соединения. В слое гидроксида лития ОН-группы и молекулы воды плотно упакованы таким образом, что каждый ион лития координирован одной ОН-группой и двумя молекулами воды. В ДГАЛ—CO₃ плотная упаковка атомов кислорода в слое сохраняется. Аргумент в пользу существования байеритовых фрагментов в структуре ДГАЛ—ОН авторы видят в отсутствии галлиевого аналога ДГАЛ, поскольку для галлия нет гидроксида, изоструктурного байериту. Наконец, в [67] эти же авторы уточняют, что катионы лития локализованы в тригональных лунках, находящихся вблизи вакантных октаэдрических пустот байеритового слоя.

Принципиально иной подход к описанию структуры изложен в работе Серны [72]. Он предположил, что структура ДГАЛ—CO₃, полученного при добавлении раствора алюминий-три(сек-бутоксид) в бензоле в водный раствор карбоната лития, может быть представлена как чередование двухмерных слоев двух типов — А и В в последовательности АВ АВ... Слой А состоит из молекул воды и анионов, слой В — из двух сеток плотноупакованных гидроксидных ионов, две трети пустот которой занято ионами алюминия, одна треть пустот занята ионами лития. Индексирование, проведенное Серной, дает гексагональную ячейку с $a = 5,32$ и $c = 15,24$ Å. Электронная микродифракция указывает на гексагональную симметрию.

По мнению Серны, наличие сверхрешетки с $a = 5,32 \text{ \AA}$ свидетельствует об упорядочении катионов алюминия и лития внутри алюминий-гидроксидного слоя. А именно, ионы лития располагаются в октаэдрических пустотах тригидроксида алюминия. Качественно аналогичная модель, предполагающая локализацию катионов лития в пустотах алюминий-гидроксидного слоя, основанная на порошковых рентгено- и нейтронографических исследованиях (метод Ритвельда), была предложена в более поздней работе Попельмейера с соавторами при описании структуры двойного гидроксида, синтезированного при выдерживании смеси байерита и твердого гидроксида лития над парами воды [73]. Таким образом, в литературе имеются две точки зрения относительно структуры двойного гидроксида алюминия и лития и его анионных форм, выделенных из растворов. Эти точки зрения отличаются прежде всего местом локализации катионов лития. Можно было предполагать, что структура соединений, образующихся при взаимодействии кристаллических тригидроксилов с солями лития, качественно аналогична структуре двойного гидроксида алюминия и его анионным формам, образующимся из растворов.

Исследование структуры ДГАЛ—X, синтезированной при взаимодействии кристаллических тригидроксилов с солями лития, с помощью монокристаллических методов затруднено из-за сложности получения монокристаллов, необходимых для расшифровки структуры. Поэтому в работах [74—77] была предпринята попытка решить эту задачу с помощью методов порошковой рентгенографии. Наиболее интенсивные рефлексы синтезированных соединений кратны друг другу и могут быть приписаны базальным рефлексам с индексами (001). При исследовании порошковых рентгенограмм было обнаружено, что их вид зависит от парциального давления паров воды над образцами [52]. Так, при выдерживании образцов ДГАЛ—Cl при комнатной температуре над парами воды с парциальным давлением от $2,2 \cdot 10^3$ до $15,5 \cdot 10^3$ Па дифрактограммы имеют один вид ("фаза высокого давления"). При снижении парциального давления паров воды наблюдается образование фазы ДГАЛ—Cl с другими межплоскостными расстояниями ("фаза низкого давления"). Хотя рентгенограммы обеих фаз имеют принципиально общий характер, они характеризуются различным количеством рефлексов и некоторым сдвигом наиболее интенсивных дифракционных максимумов. Влияние парциального давления паров воды на вид рентгенограмм был обнаружен также для ДГАЛ—Br, ДГАЛ—I, ДГАЛ—NO₃ и ДГАЛ—SO₄.

Индексирование межплоскостных расстояний "фазы низкого давления" приводит к ромбической базоцентрированной ячейке с параметрами: $a = 8,83$, $b = 5,099$, $c = 14,81 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [49]. Межплоскостные данные для "фазы высокого давления" описываются в рамках гексагональной ячейки с параметрами: $a = 5,096$, $c = 15,29 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Для уточнения структуры интеркаляционных соединений был использован комплекс рентгеновских и нейтронографических порошковых методов [74]. С учетом трудностей работы с образцами, содержащими переменное количество воды, были исследованы образцы, из которых была предварительно удалена молекулярная вода. Было обнаружено, что удаление этой воды осуществляется практически полностью при 373—393К в течение 4ч. Дегидратация $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению продукта с валовым химическим составом $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, рентгенограмма которого характеризуется достаточно узкими рефлексами. При исследовании продуктов дегидратации были приняты специальные меры, предотвращающие регидратацию. Порошковые данные для продуктов дегидратации проиндексированы на основании примитивной гексагональной ячейки с приблизительными размерами: $a = 5,1$ и $c = 14,3 \text{ \AA}$. Наилучшее опи-

Рис. 8. Структура $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$

сание рентгеновских экспериментальных данных было найдено при условии представления структуры в виде двух алюминий-гидроксидных слоев, находящихся на расстоянии $7,15 \text{ \AA}$ друг от друга, а хлорид-иона — находящегося на ребрах примитивной ячейки и посередине расстояния между алюминий-гидроксидными слоями. Возможные пространственные группы для такой структуры — $P6_3$, $P6_3/m$, $P6_3/mc$ при расположении алюминия в специальной позиции $1/3$, $2/3$, 0 . Дальнейшее уточнение структуры было осуществлено по методу Ритвельда из нейтронографических и рентгеновских данных. Изображение структуры $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$ приведено на рис. 8. Как видно из

этого рисунка, катионы лития расположены в октаэдрических пустотах алюминий-гидроксидного слоя. Анионы хлора находятся напротив катионов лития, точно посередине межслоевого пространства, таким образом, что они частично расположены в лунках, образованных гидроксид-ионами слоев.

На основании данных для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$ проведены аналогичные расчеты для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Образцы $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ были получены при низкотемпературной дегидратации соответствующих гидратов. Порошковые данные могут быть проиндцированы в аналогичной гексагональной ячейке с параметрами: $a = 5,10$ и $c = 14,95 \text{ \AA}$ для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}$; $a = 5,11$ и $c = 14,37 \text{ \AA}$ для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3$. Структуры этих соединений методом Ритвельда уточнены на основании данных, полученных для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$. Структура $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}$ аналогична структуре $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$. В структуре $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ атом азота, как и хлор, располагается между катионами лития. Структура предполагает присутствие двух разориентированных по отношению друг к другу на 180° нитрат-ионов, параллельных гидроксидным слоям. В обоих случаях катионы лития находятся внутри алюминий-гидроксидных слоев. На основании данных порошковой нейтронографии была расшифрована структура гидратированной "фазы высокого давления" $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Межплоскостные расстояния для этого соединения могут быть проиндцированы на основании примитивной гексагональной ячейки с $a = 5,1$ и $c = 15,3 \text{ \AA}$. Как и в предыдущих случаях, катионы лития и алюминия занимают октаэдрические пустоты, образованные гидроксид-ионами слоя. Особенностью структуры этого соединения в отличие от структуры $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$ является наличие разупорядочения в положениях молекул воды и ионов хлора в межслоевом пространстве.

Данные о структуре ДГАЛ—X, полученные при помощи метода Ритвельда, подтверждаются измерениями, проведенными с использованием метода ЯМР [75—77]. Близость значений ККС, параметров асимметрии (η) и уширяющих факторов (β) для алюминия (лития) для всех исследованных соединений

$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ ($\text{X} — \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) свидетельствует об одинаковом окружении алюминия (лития) в этих веществах, что согласуется с данными, полученными из порошковой рентгено- и нейтронографии. В случае "фазы высокого давления" $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ форма спектра ЯМР ^{27}Al соответствует одному положению ядер алюминия с параметрами, близкими к параметрам спектра для безводных образцов $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$. Спектры же ЯМР ^7Li $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ резко отличаются от полученных при тех же условиях спектров безводных образцов $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$. Их ширина примерно в два раза уменьшена, тонкая структура формы не проявляется. Параметры спектра: $K = 27,0 \pm 0,7$ кГц; $\beta = 2,6$ Гс. Высокая чувствительность ЯМР ^7Li к гидратации может быть связана как с делокализацией хлорид-ионов в межслоевом пространстве, так и с возможностью обмена катионами лития между октаэдрическими пустотами алюминий-гидроксидных слоев и межслоевого пространства.

Резкое уменьшение значений вторых моментов S_2 спектров ЯМР ^1H для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ ($6—7$ Гс²) по сравнению с гиббситом (14 Гс²) указывает на сильное изменение расположения атомов водорода, что можно связать с разворотом гидроксильных групп по отношению к исходному расположению протонов в гиббсите. Поскольку величина S_2 (6 Гс²) для $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ также существенно меньше, чем ожидаемое значение S_2 для гидратов с жестко связанной водой (~ 25 Гс²), можно предположить, что в гидратированном интеркалате имеет место трансляционная диффузия молекул воды. Это согласуется с предположением о разупорядочении молекул воды в $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot p\text{H}_2\text{O}$, обнаруженном методом нейтронографии.

Таким образом, данные ЯМР на ядрах ^7Li , ^{27}Al , ^1H подтверждают модель структуры соединений, полученную на основании порошковой рентгено- и нейтронографии, и говорят о том, что образование этих соединений происходит за счет размещения катионов лития в октаэдрических пустотах гидроксидного слоя тригидроксида алюминия, а анионов и молекул воды в межслоевом пространстве. В отличие от гиббсита и байерита все протоны гидроксид-ионов в синтезированных соединениях развернуты в направлении межслоевого пространства. Сохранение в процессе взаимодействия структурных фрагментов исходного гидроксида алюминия позволяет говорить о том, что синтез этих соединений осуществляется путем внедрения (интеркаляции) солей лития в матрицу тригидроксида алюминия.

Исследование процессов деинтеркаляции солей лития из ДГАЛ—X

Взаимодействие ДГАЛ—X с водой приводит к выходу солей лития в жидкую фазу и образованию тригидроксида алюминия в твердой фазе [78]. Наиболее детально этот процесс был изучен на примере деинтеркаляции хлорида лития из ДГАЛ—Cl, полученного из гиббсита [52, 54, 55, 79]. При определенных условиях деинтеркаляции можно практически полностью удалить хлорид лития из твердой фазы с образованием в ней высокодисперсного ($6—8$ м²/г) тригидроксида алюминия. Все рефлексы на рентгенограмме этого тригидроксида уширены, а ряд рефлексов, характерных для гиббсита (200, 202, $\bar{2}$ 02, $\bar{3}$ 16, $\bar{4}$ 24), отсутствует, что свидетельствует о дефектности образующегося тригидроксида (рис. 9). Уширение полос валентных колебаний при 3375, 3473, 3523 см⁻¹ в ИК спектрах полученных образцов свидетельствует о том, что дефектность продукта деинтеркаляции обусловлена сдвигом алюминий-гидроксидных слоев относительно друг друга в плос-

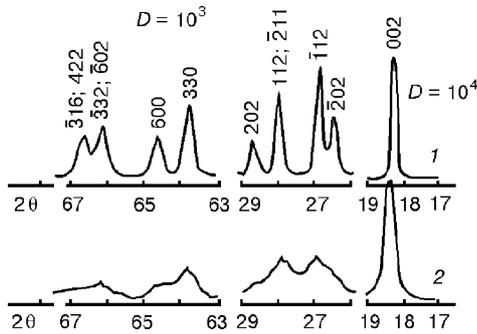


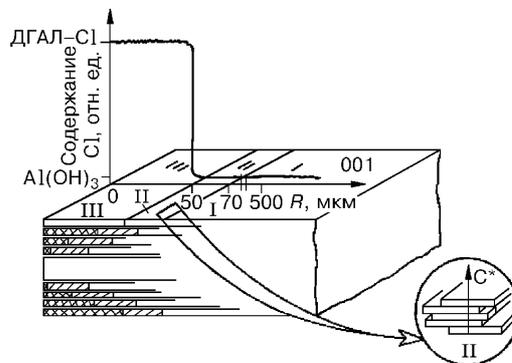
Рис. 9. Рентгенограммы исходного гиббсита (1) и продукта деинтеркаляции LiCl из ДГАЛ—С1 (2)

кости (001). Морфология образующегося после деинтеркаляции тригидроксида существенно отличается от морфологии исходного гиббсита и близка к таковой для исходного ДГАЛ—С1.

Исследования механизма интеркаляции солей лития в кристаллические тригидроксиды алюминия

Для выяснения механизма интеркаляции были проведены исследования взаимодействия монокристаллов гиббсита с солями лития. Микроскопические наблюдения взаимодействия монокристаллов гиббсита с хлоридом лития свидетельствуют о формировании зоны продукта реакции на краях кристалла [80]. Исследование распределения хлорид-иона в приповерхностной области свидетельствует о наличии резкой границы раздела между исходным гиббситом и продуктом реакции ДГАЛ—С1 (рис. 10). По мере протекания процесса граница раздела движется параллельно плоскости (001) исходного гиббсита в глубь кристалла. Процесс взаимодействия сопровождается диспергированием монокристалла гиббсита как вдоль плоскостей спайности, так и по дефектам (границы блоков, двойников), выходящим на грань (001). Несмотря на диспергирование, взаимодействие приводит к образованию псевдокристалла ДГАЛ—Х, сохраняющего внешний облик исходного монокристалла гиббсита. Методом Лауэ было показано, что такие псевдокристаллы представляют собой совокупность более мелких кристаллитов с высокой степенью ориентации относительно друг друга [81]. Для определения ориентационных отношений между исходным гиббситом и продуктом реакции был использован метод вращения кристаллов. Несмотря на несовершенство блочных кристаллов ДГАЛ—С1, удалось определить периоды идентичности вдоль определенных направлений. Рентгенограммы, полученные вращением "монокристалла" ДГАЛ—С1 ("фаза низкого давления") вдоль направления [010] исходного гиббсита, дали слоевые линии с периодом идентичности, близким к параметру гиббсита $b = 5,099 \text{ \AA}$. Это означает, что направления [010] ДГАЛ—С1 и гиббсита совпадают. Рентгенограммы вращения кристалла ДГАЛ—С1 вдоль направления, параллельного [100] гиббсита, дали слоевые линии с периодичностью, близкой к параметру гиббсита $a = 8,83 \text{ \AA}$. Следовательно, направления [100] исходного гиббсита и ДГАЛ—С1 также параллельны. Полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие гиббсита с хлоридом лития протекает со следующими

Рис. 10. Микрозондовые данные о распределении хлора в частично интеркалированном монокристалле гиббсита



ориентационными соотношениями:

$$[010]_{\text{Г}} \parallel [010]_{\text{ДГАЛ—С}}, (a_{\text{Г}} \approx a_{\text{ДГАЛ—С}}); [100]_{\text{Г}} \parallel [100]_{\text{ДГАЛ—С}}, (b_{\text{Г}} \approx b_{\text{ДГАЛ—С}}).$$

Аналогичные ориентационные соотношения получены при исследовании взаимодействия монокристаллов гиббсита с другими солями лития.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить следующую качественную схему процесса интеркаляции [77, 82]. При взаимодействии водных растворов солей лития с гиббситом катионы лития, анионы и молекулы воды атакуют поверхность твердого тела, внедряются между слоями и диффундируют от периферии к центру кристалла в направлении, параллельном базальным плоскостям. Причем на первом этапе происходит внедрение катионов лития в пустоты, расположенные в межслоевом пространстве. Возможность такого процесса обусловлена тем, что размер "окон", соединяющих между собой межслоевые пустоты, и размер этих пустот сопоставимы с размером катиона лития и существенно меньше размера молекулы воды ($R = 1,5 \text{ \AA}$) и анионов. Для внедрения в межслоевое пространство катион лития должен потерять свое водное окружение. Внедрение катиона лития между слоями приводит к ослаблению водородных связей между ними из-за электростатического отталкивания между литием и протонами, соединяющими эти слои. Ослабление водородных связей приводит в свою очередь к облегчению возможности последующей интеркаляции анионов и молекул воды между слоями. Последующее перемещение катионов лития из межслоевого пространства вовнутрь октаэдрических пустот алюминий-гидроксидного слоя приводит к изменению ориентации гидроксид-ионов, образующих эту пустоту. Так как процесс интеркаляции связан со значительным увеличением расстояний между гидроксидными слоями при сохранении их целостности, то это вызывает появление упругих напряжений на границе раздела фаз гиббсит—интеркаляционное соединение. Релаксация упругих напряжений происходит как за счет диспергирования исходного гиббсита, так и за счет его пластической деформации. Процесс диспергирования осуществляется прежде всего вдоль плоскостей спайности (001) исходного гиббсита. Это приводит к разрушению сферолитов исходного гиббсита и образованию пластинчатых частиц ДГАЛ—X со средней толщиной порядка 0,15—0,2 мкм. Пластическая деформация происходит за счет появления частичных дислокаций, движение которых приводит к образованию дефектов упаковки и сдвигу алюминий-гидроксидных слоев в исходном гиббсите перед фронтом реакции [53, 80]. Наличие нарушений решетки перед фронтом реакции было экспериментально подтверждено при кристаллооптическом и локальном рентгенографическом исследовании зоны гиббсита, прилегающей к продукту реакции (см. рис. 10). Образующиеся дефекты упаковки в исходном гиббсите наследуются интеркаляционным соединением. Наличие дефектов упаковки в интеркаляционных соединениях было выявлено при изучении блочных монокристаллов ДГАЛ—X методом вращения [81].

Предлагаемая схема взаимодействия позволяет объяснить отсутствие интеркаляции остальных хлоридов металлов в гиббсит в условиях реакции. В случае NaCl , KCl , CaCl_2 , SrCl_2 это может быть связано с большими, по сравнению с размерами октаэдрических пустот, размерами катионов Na^+ ($R = 0,97 \text{ \AA}$), Ca^{2+} ($R = 0,99 \text{ \AA}$), K^+ ($R = 1,3 \text{ \AA}$), размещение которых в октаэдрических пустотах требует существенной деформации алюминий-гидроксидного слоя. В случае MgCl_2 процесс интеркаляции, по-видимому, затруднен из-за существенно более высокой энергии сольватации катиона Mg^{2+} по сравнению с катионом Li^+ .

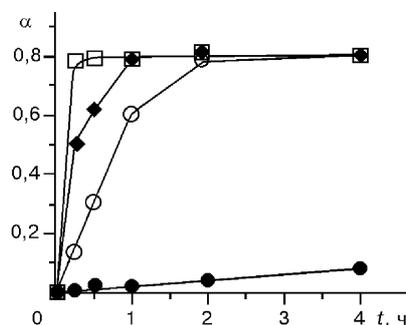
Необходимость процесса десольватации катионов и анионов при интеркаляции объясняет наблюдающуюся нелинейную зависимость степени превращения от концентрации солей лития, поскольку повышение концентрации солей лития в исходном растворе приводит к уменьшению энергии сольватации. С изменением энергии десольватации, по-видимому, связано и влияние растворителя на процесс интеркаляции.

Предлагаемая схема позволяет объяснить изменение дисперсности и дефектности твердой фазы при интеркаляции—деинтеркаляции солей лития. Образование дефектов в твердом теле, по-видимому, происходит не только на стадии интеркаляции солей лития в гиббсит, о чем говорилось выше, но и при их деинтеркаляции из ДГАЛ—Х. Так как характер структуры ДГАЛ—Х слоистый, процесс его взаимодействия с водой должен начинаться с внедрения молекул воды в слой, содержащий анионы. Далее должно происходить удаление молекул солей лития из периферийных частей кристалла ДГАЛ—Х и образование фазы гидроксида алюминия. По мере увеличения процесса деинтеркаляции зона гидроксида алюминия должна продвигаться к центру кристалла. Процесс деинтеркаляции солей лития сопровождается существенным уменьшением молярного объема вещества (примерно на 30 %). Это обстоятельство, а также то, что алюминий-гидроксидные слои являются общими для исходного соединения и продукта реакции, должно приводить к появлению упругих напряжений на границе раздела фаз гидроксид алюминия—интеркаляционное соединение. Процесс релаксации упругих напряжений может приводить как к диспергированию твердой фазы, так и к сдвигу алюминий-гидроксидных слоев относительно друг друга в плоскости *ab*. Так как размер частиц интеркаляционного соединения в направлении [001] уже составляет доли микрона, что, по-видимому, ниже предела хрупкого разрушения гиббсита, процесс релаксации упругих напряжений приводит преимущественно не к хрупкому разрушению, а к пластической деформации образующегося тригидроксида. Это объясняет, почему наибольшее изменение дисперсности происходит на этапе интеркаляции, а дефектности — на этапе деинтеркаляции солей лития. Это же объясняет, почему при интеркаляции хлорида лития в байерит его удельная поверхность в отличие от гиббсита практически не изменяется, а образование интеркаляционного соединения из байерита сопровождается появлением большей концентрации дефектов упаковки.

В рамках этой схемы находит объяснение сильная зависимость процесса интеркаляции от состояния гидроксида алюминия. Действительно, так как процесс интеркаляции связан с разрывом водородных связей между алюминий-гидроксидными слоями, разупорядочение водородных связей в гиббсите, наблюдающееся уже после его кратковременной механической активации, приводит к увеличению скорости интеркаляции в него солей лития. Увеличение скорости интеркаляции хлорида лития в тригидроксид алюминия, образующийся при деинтеркаляции, по сравнению с кристаллическим гиббситом с близкой удельной поверхностью связано с разупорядоченностью водородных связей между алюминий-гидроксидными слоями (рис. 11) [79]. Энергия активации процесса интеркаляции хлорида лития в дефектный гидроксид алюминия, найденная при обработке кинетических данных в координатах уравнения "сжимающегося цилиндра", составляет 36 ± 5 кДж/моль, что ниже энергии активации интеркаляции хлорида лития (55 ± 5 кДж/моль) в кристаллический гиббсит [57]. Таким образом, снижение энергии активации, связанное с разупорядочением водородных связей, равно примерно 20 кДж/моль, что сопоставимо по величине с энергией водородной связи.

Рис. 11. Зависимости степени превращения гидроксида алюминия, полученного при деинтеркаляции хлорида лития из кристаллического ДГАЛ—С1 (□, ◆, ○), высокодисперсного кристаллического гиббсита (●) от времени взаимодействия с LiCl при температурах:

○ — 303 К; ◆ — 308 К; □, ● — 313 К.
[LiCl] — 190 г/л



Длительная механическая активация гиббсита в высоконапряженных активаторах

приводит не только к сдвигу алюминий-гидроксидных слоев относительно друг друга, но и к образованию дефектов в слое [83—88]. Поэтому предварительная механическая обработка гиббсита приводит не только к существенному увеличению скорости интеркаляции солей лития, но и к возможности интеркаляции в твердую фазу нитратов и хлоридов двухзарядных металлов с небольшими размерами катионов (магния, никеля, кобальта и др.) [89, 90]. Взаимодействия такого дефектного гидроксида с солями, содержащими крупные катионы (натрия, калия и кальция), не происходит. Наличие в рентгенограммах, образующихся при интеркаляции соединений, рефлексов с кратными межплоскостными расстояниями свидетельствует о слоистом характере их структуры. Величины межслоевого расстояния зависят от размера аниона и указывают на расположение анионов в межслоевом пространстве этих соединений. Наличие молекулярно-ситового эффекта при интеркаляции в дефектные формы гидроксида алюминия позволяет предположить, что и в этом случае внедряющиеся катионы располагаются в конечном итоге в пустотах алюминий-гидроксидного слоя.

Наконец, в рамках предлагаемой схемы интеркаляции можно понять наличие аномальной зависимости скорости интеркаляции солей лития от размера частиц гиббсита. Аналогичная аномальная зависимость скорости интеркаляции от размера частиц наблюдалась ранее Вейссом при интеркаляции органических веществ в каолинит [91]. Им было предложено качественное объяснение этой зависимости, которое может быть использовано и для объяснения размерного эффекта, наблюдающегося при интеркаляции солей лития. По мнению Вейсса, это связано с тем, что внедрение молекул в межслоевое пространство кристалла вызывает упругую деформацию силикатных слоев вокруг места внедрения, что затрудняет последующее внедрение в соседние области кристалла. Поэтому в случае маленьких частиц гостевые молекулы внедряются в межслоевое пространство преимущественно в одном месте, а большой кристалл может реагировать на большем числе участков. Соотношение между числом мест реакции, областью ингибирования и размерами частиц приводит, по мнению авторов, к появлению сложной зависимости скорости интеркаляции от размера частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, слоистые тригидроксиды алюминия могут выступать в качестве матриц для синтеза интеркаляционных соединений. В отличие от ранее изученных слоистых систем интеркаляция солей металлов в тригидроксиды алюминия осуществляется за счет фиксации гостевых молекул не только в межслоевом пространстве, но и в самих слоях. Так, небольшие по размеру катионы лития, магния и переходных металлов размещаются в октаэдрических пустотах алюминий-гидроксидного слоя, а анионы и молекулы воды — в межслоевом пространстве. Для более крупных катионов (натрия, калия, кальция), внедрение которых требует

существенной деформации слоя, процесс интеркаляции не идет. Таким образом, в процессах интеркаляции солей металлов в гидроксиды алюминия проявляется молекулярно-ситовой эффект.

Тот факт, что взаимодействие тригидроксидов алюминия с солями лития приводит к фиксации катионов лития в октаэдрических пустотах, образованных гидроксид-ионами, позволяет искать аналогию в их поведении с краун-эфирами. С этой точки зрения нейтральный алюминий-гидроксидный слой можно рассматривать как гигантскую слоистую макромолекулу неорганического краун-эфира, содержащую упорядоченно расположенные октаэдрические полости. Ближайшее расстояние между центрами этих полостей составляет примерно 5 Å. Внедрение катионов лития в октаэдрические пустоты приводит к некоторому развороту гидроксид-ионов, образующих эту пустоту, и изменению среднего расстояния между этими ионами. Слоистый характер такой макромолекулы ведет к ее большей жесткости по сравнению с органическими краун-эфирами. Молекулярно-ситовой эффект для такого неорганического краун-эфира по отношению к катионам небольшого размера, особенно лития, выражен в большей степени, чем у его органических аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schöllhorn R. Inclusion compounds / Eds. J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press. – 1984. – P. 249 – 334.
2. O'Hare D. // New J. Chem. – 1994. – **18**. – P. 989 – 998.
3. Бриндли Г.В. Каолиновые минералы. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – С. 44 – 92.
4. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – Киев: Наук. думка, 1966. – 131 с.
5. Lagaly G. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. – 1984. – **A311**. – P. 315 – 332.
6. Johnson J.W., Jacobson A.J., Brody J.F., Rich S.M. // Inorg. Chem. – 1982. – **21**. – P. 3820 – 3825.
7. Votinsky J., Benes L., Kalousova J., Klikorka J. // Inorg. Chim. Acta. – 1987. – **126**. – P. 19 – 23.
8. Schöllhorn R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1980. – **19**. – P. 983 – 1003.
9. Subba Rao G.V., Shafer V.F. Intercalated materials / Ed. F.A. Levy. – 1979. – P. 99 – 199.
10. Rouxel J. // Ibid. – P. 201 – 250.
11. Мак-Эван Д.М.К. // Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – С. 153 – 159.
12. Bissada K.K., Johns W.D., Cheng F.S. // Clay Mineral. – 1967. – **7**, N 2. – P. 155 – 166.
13. Farmer V.C., Motrland M.M. // J. Chem. Soc. A. – 1966. – N 3. – P. 344 – 351.
14. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоинеральных соединений. – Киев: Наук. думка, 1976. – 91 с.
15. Clearfield A., Tindva R.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – **41**. – P. 871.
16. Colomban Ph., Pham Thi M. // Rev. Chim. Min. – 1985. – **22**. – P. 143 – 159.
17. Pham Thi M., Colomban Ph. // Sol. St. Ion. – 1986. – **17**. – P. 295 – 306.
18. Kopka H., Beneke K., Lagaly G. // J. Colloid Interface Sci. – 1988. – **123**. – P. 427 – 436.
19. Miyata S., Kumura T. // Chem. Lett. – 1973. – N 8. – P. 843 – 848.
20. Mascolo G., Marino O. // Mineral. Mag. – 1980. – **43**. – P. 619 – 621.
21. Miyata S. // Clays and Clay Minerals. – 1983. – **31**, N 4. – P. 305 – 311.
22. Kwon T., Tsigdinos G.A., Pinnavaia T.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**. – P. 3653 – 3654.
23. Drezdson M.A. // Inorg. Chem. – 1988. – **27**. – P. 4628 – 4632.
24. Dimotakis E.D., Pinnavaia T.J. // Ibid. – 1990. – **29**, N13. – P. 2393 – 2394.
25. Park I.Y., Kuroda K., Kato C. // Chem. Lett. – 1989. – P. 2057 – 2058.
26. Meyen M., Beneke K., Lagaly G. // Inorg. Chem. – 1990. – **29**. – P. 5201 – 5207.
27. Evans J., Pillingier M., Zhang J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1996. – P. 2963 – 2974.
28. Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 883 – 892.
29. Megaw H.D. // Zeitschrift für Kristallographie. – 1934. – **87**. – S. 185 – 204.
30. Saalfeld H., Wedde M. // Ibid. – 1974. – **139**. – S. 129 – 135.
31. Rothbauer R., Zigan F., O'Daniel H. // Ibid. – 1967. – **125**. – S. 317 – 331.

32. Zigan F., Joswig W., Burger N. // *Ibid.* – 1978. – **148**. – S. 255 – 273.
33. Saalfeld H., Jarchow O. // *N. Jb. Miner. Abh.* – 1968. – **109**. – S. 185 – 191.
34. Bosmans H.J. // *Acta Crystallogr.* – 1970. – **B26**. – P. 649 – 652.
35. Allman R. // *Chimia.* – 1970. – **24**, N 3. – S. 99 – 108.
36. Allman R. // *Acta Crystallogr.* – 1968. – **B24**, N 7. – P. 972 – 977.
37. Allman R., Jepsen H.P. // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* – 1969. – N 12. – S. 544 – 551.
38. Taylor H.F.W. // *Mineral. Mag.* – 1969. – **37**, N 287. – P. 338 – 342.
39. Taylor H.F.W. // *Ibid.* – 1973. – **39**, N 304. – P. 377 – 389.
40. Brown G., Gastuche M.C. // *Clay Miner.* – 1967. – **7**. – P. 193 – 201.
41. Pat. N 2964381 (USA). Recovery of lithium. Goodenough R.D. – РЖХим. – 1962. – 3К61.
42. Pat. N 3306700 (USA). Method of lithium recovery. Neipert M.P., Bon Ch.K. – РЖХим. – 1969. – 10Л62П.
43. Pat. N4116856 (USA). Recovery of lithium from brines. Lee J.M., Bauman W.C. – РЖХим. – 1979. – 10Л41П.
44. Pat. N4116858 (USA). Recovery of lithium from brines. Lee J.M., Bauman W.C. – РЖХим. – 1979. – 7Л53П.
45. Исупов В.П., Немудрый А.П., Коцупало Н.П., Самсонова Т.И. // *Химия и технология редких, цветных металлов и солей. Тез. докл.* – Фрунзе: Илим, 1982. – С. 336.
46. Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П. // *Тез. Докл. VI Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов.* – М.: Наука, 1983. – С. 9 – 10.
47. Pat. N 4348295 (USA). Crystalline lithium aluminates. Burba J.L. – РЖХим. – 1983. – 12Л49П.
48. Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1984. – № 11, вып. 4. – С. 28 – 32.
49. Nemudry A.P., Isupov V.P., Kotsupalo N.P., Boldyrev V.V. // *Reactivity of Solids.* – 1986. – **1**. – P. 221 – 226.
50. Nemudry A.P., Isupov V.P., Kotsupalo N.P., Boldyrev V.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1986. – **31**, N 5. – P. 651 – 653.
51. Немудрый А.П., Порошина И.А., Исупов В.П. и др. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1987. – № 2. – С. 48 – 52.
52. Исупов В.П. *Физико-химические основы способов переработки литиевых концентратов, выделенных из природных рассолов: Дис. ... канд. хим. наук.* – Новосибирск: ИХТТИМС, 1987. – 190 с.
53. Немудрый А.П. *Интеркаляция солей лития в гидраргиллит: Дис. ... канд. хим. наук.* – Новосибирск: ИХТТИМС, 1987.
54. Isupov V.P., Chupakhina L.E. // *Chemistry for Sustainable Development.* – 1994. – **2**, N 2—3. – P. 535 – 539.
55. Исупов В.П. // *ЖПХ.* – 1996. – **69**, № 1. – С. 12 – 15.
56. А.с. N 1648900 (СССР). Способ получения гидроксоалюминатов лития. Исупов В.П., Чупахина Л.Э. – Бюл. изв., 1991, № 18.
57. Исупов В.П., Чупахина Л.Э., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. // *Докл. АН СССР.* – 1991. – **316**, № 5. – С. 1144 – 1146.
58. Исупов В.П., Немудрый А.П., Чупахина Л.Э., Коцупало Н.П. // *Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле.* – Черногловка, 1986. – С. 174 – 175.
59. Исупов В.П., Чупахина Л.Э., Коцупало Н.П. и др. // *Докл. РАН.* – 1996. – **348**, № 5. – С. 628 – 630.
60. А.с. N 1289035 (СССР). Способ получения гидроксоалюминатов лития общей формулы $LiX \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$, где X — Cl^- , Br^- , I^- . Немудрый А.П., Чупахин А.П., Исупов В.П., Ягодин А.Ю., Коцупало Н.П. – № 3828717 от 29.10.1984.
61. Ягодин А.Я., Чупахин А.П. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1988. – № 2. – С. 63 – 66.
62. Пушнякова В.А., Исупов В.П., Коцупало Н.П. // *Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии РЩЭ.* – Апатиты, 1988. – С. 75 – 76.
63. Allen E.F., Rodgers H.F. // *Amer. Chem. J.* – 1900. – **24**. – P. 304 – 306.
64. Евтеева О.Г., Леонова В.А., Коцупало Н.П. *Химия и технология глинозема.* – Новосибирск: Наука, 1971. – С. 353 – 359.
65. Гусева И.В., Коцупало Н.П., Лилеев И.С. и др. *Редкие щелочные элементы.* – Новосибирск, 1967. – С. 86 – 91.
66. Данилов В.П., Лепешков И.Н., Котова Л.Т. // *Журн. неорган. химии.* – 1967. – **12**, № 1. – С. 184 – 188.

67. Девяткина Е.Т., Томилов Н.П., Бергер А.С. // Там же. – 1985. – **30**, № 1. – С. 86 – 92.
68. Serna C.J., White J.L., Stanley L. // Clays Clay Min. – 1977. – **25**. – P. 384 – 391.
69. Данилов В.П., Лепешков И.Н., Котова Л.Т. Редкие и щелочные элементы. – Пермь, 1969. – С. 65 – 72.
70. Feitknecht W. // Helv. Chim Acta. – 1942. – **25**. – S. 131.
71. Девяткина Е.Т., Коцупало Н.П., Томилов Н.П., Бергер А.С. // Журн. неорганической химии. – 1983. – **28**, № 6. – С. 1420 – 1425.
72. Serna C.J., Rendon J.L., Iglesias J.E. // Clays Clay Min. – 1982. – **30**, N 3. – P. 180 – 184.
73. Thiel J.P., Chiang C.K., Poeppelmeier K.R. // Chem. Mater. – 1993. – **5**. – P. 297 – 304.
74. Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis R.J. et al. // Ibid. – 1997. – N 9. – P. 241 – 247.
75. Исупов В.П., Козлова С.Г., Габуда С.П., Чупахина Л.Э. // Докл. РАН. – 1997. – **355**, № 6. – С. 774 – 776.
76. Isupov V.P., Chupakhina L.E., Kozlova S.G., Gabuda S.P. // Proc. of VI European Conf. on Solid State Chemistry. – Zurich, 1997. – **2**. – P. 83.
77. Исупов В.П., Габуда С.П., Козлова С.Г., Чупахина Л.Э. // Журн. структурной химии. – 1998. – **39**, № 3. – С. 448 – 452.
78. Пушнякова В.А., Белых В.Д., Исупов В.П. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 6. – С. 57 – 61.
79. Исупов В.П., Анциферова В.В., Сенченко Л.Н. // Там же. – 1989. – Вып. 3. – С. 48 – 51.
80. Немудрый А.П., Порошина И.А., Гольденберг Г.Н. и др. // Там же. – 1988. – Вып. 2. – С. 58 – 63.
81. Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. // Там же. – 1987. – Вып. 6. – С. 111 – 114.
82. Исупов В.П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия: Дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 1998. – 343 с.
83. Гусев Г.М., Шумская Л.Г., Лемина Н.М. // Докл. АН СССР. – 1977. – № 4. – С. 921 – 924.
84. Парамзин С.М., Панкратьев Ю.Д., Паукитис Е.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 11, вып. 2. – С. 33 – 36.
85. Парамзин С.М., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. и др. // Там же. – 1984. – № 17, вып. 6. – С. 39 – 48.
86. Парамзин С.М., Панкратьев Ю.Д., Турков В.М. и др. // Там же. – 1988. – № 5, вып. 2. – С. 47 – 50.
87. Менжерес Л.Т., Исупов В.П., Коцупало Н.П. // Там же. – № 3, вып. 5. – С. 53 – 57.
88. Исупов В.П., Менжерес Л.Т., Татаринцева М.И. и др. // Там же. – № 19, вып. 6. – С. 99 – 104.
89. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Исупов В.П., Белых В.Д. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии РЩЭ. – Апатиты, 1988. – С. 12 – 13.
90. Парамзин С.М. Влияние механохимической активации гидроксидов алюминия Al(III) на их реакционную способность и твердофазные превращения: Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1989. – 157 с.
91. Weiss A., Becker H.O., Orth H. et al. // Proc. Int. Clay Conf. Tokyo. – 1969. – **2**. – P. 180 – 184; Jerusalem: Israel University Press, 1970.

Институт химии твердого тела
и механохимии СО РАН
ул. Кутателадзе, 18
Новосибирск-128 630128
E-mail: isupov@solid.nsk.su

Статья поступила
27 ноября 1998 г.