На правах рукописи

0034 79652

ДЕНИСОВА Татьяна Александровна

СОСТОЯНИЕ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП В СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТНЫХ, ГЕТЕРОПОЛИМЕТАЛЛАТНЫХ И ЦИАНОФЕРРАТНЫХ ФАЗ

02.00.04 – физическая химия

15 ОКТ 2009

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Ярославцев Андрей Борисович
Учреждение Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Гусаров Виктор Владимирович
ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный
технологический институт (технический университет)»

доктор химических наук, профессор
Бетенеков Николай Дмитриевич
ГОУ ВПО «Уральский Государственный технический университет – УПИ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Ведущая организация:
ГОУ ВПО «Уральский Государственный университет
им. А.М. Горького», г. Екатеринбург

Защита состоится 30 октября 2009 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета Д 004.004.01
при Учреждении Российской академии наук
Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН
по адресу: ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990

С диссертацией можно ознакомиться в Учреждении Российской академии наук
Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН

Автореферат разослан «28» сентября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Дьячкова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Прогресс в области неорганических сорбентов связан как с поиском новых соединений, так и с развитием представлений о формировании сорбционно-активных центров, их модификаций в рядах уже известных соединений. При разработке сорбентов ключевым моментом является целенаправленное формирование кристаллической структуры и групп с различными функциональными свойствами и механизмом сорбционного взаимодействия, а также установление факторов влияния на сорбционную активность соединений. В большинстве работ по изучению сорбционных явлений с участием неорганических веществ много внимания уделяется формам нахождения сорбата в растворе, созданию моделей и теорий описания сорбционных процессов. Гораздо меньшее число исследований посвящено установлению связи структурной неоднородности сорбента с механизмом сорбции, определению состояния сорбированных ионов в фазе сорбента. В большинстве сорбционных процессов определяющая роль принадлежит протонсодержащим группам. Поэтому развитие представлений о таких сорбционно-активных центрах представляется актуальной задачей.

Из множества неорганических сорбентов в качестве объектов исследования выбраны три группы соединений с различными способами организации кристаллической структуры. Это оксигидраты элементов IV группы, кристаллическая структура которых состоит из соединенных между собой металл-кислородных октаэдров; гетерополисоединения (ГПС) с островной структурой и цианоферраты (ЦФ) двухвалентных металлов со слоистым или каркасным строением, в которых цианоферратные комплексы соединены через связи с внешнесферными катионами. Такой выбор позволил ответить на вопросы: как локализация протонов в структуре соединений влияет на их физико-химические свойства и как различается механизм сорбционного взаимодействия в зависимости от структурообразующих элементов и типа сорбата.

Несмотря на длительный период изучения и многочисленные работы, посвященные строению и свойствам оксигидратов, цианоферратов и гетерополиметалатов, многие аспекты образования протонсодержащих групп, их состава и влияния на сорбционные характеристики до сих пор остаются нерешенными. Так, отсутствуют сведения о получении и физико-химических характеристиках индивидуальных кристаллических оксигидроксидов Ti, Zr, Sn общей формулы H_2MO_3 или $MO(OH)_2$, кроме ряда известных изополититановых кислот $H_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$, $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot nH_2O$ и др. Для класса гетерополисоединений мало изученным остается вопрос о влиянии на состав и свойства протонных группировок типа внешнесферного катиона металла и устойчивости гетерополианиона, которая наиболее сильно меняется в гетерополикомплексах элементов IIIA группы. Как известно, состояние протонов наряду с термической стабильностью, окислительно-восстановительными и сорбционными характеристиками ГПС определяет возможность их использования в качестве кислотных катализаторов органического синтеза. Также и для сорбентов на основе нерастворимых цианоферратов в научной литературе отсутствуют систематические исследования о причинах образования в солевых формах кислородно-водородных групп и их роли в сорбционных взаимодействиях, особенно в случае скомпенсированной катионной и анионной (молекулярной) сорбции.

Актуальность и важность проблематики работы подтверждена включением отдельных ее этапов в качестве тем проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 95-03-08386; 98-03-32543, 01-03-96511 р2001урал, 02-03-

32806, 05-03-32259, 06-08-00847). Тематика исследований включена в планы ИХТТ УрО РАН и находится в соответствии с «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН» 2003-2007г.г., «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы».

Целью работы является установление природы протонсодержащих групп, их влияния на функциональные свойства неорганических сорбентов на основе оксигидратных, гетерополиметаллатных и цианоферратных фаз.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих конкретных задач:

– синтез, определение строения и аттестация физико-химических свойств соединений (в том числе новых) в группах оксигидратов, гетерополиметаллатов и цианоферратов;
– определение состояния протонов в рядах объектов исследования;
– установление механизма сорбционного взаимодействия и факторов, влияющих на него;
– определение путей практического использования полученных соединений и систем.

Научная новизна может быть сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту. В частности, в работе впервые:

– разработаны методики и осуществлен синтез новых кристаллических оксигидроксидов титана и циркония состава H_2MO_3, содержащих структурные OH-группы; показано, что термическая устойчивость соединений и частоты валентных колебаний OH-групп коррелируют с величинами заселенностей связей, полученных из квантово-химических расчетов электронного строения фаз $H_{0.25}Li_{1.75}MO_3$; сорбционные характеристики H_2TiO_3 превосходят показатели для гидратированного диоксида титана;
– определены закономерности изменения состава протонсодержащих групп и последовательность их участия в ионном обмене в гидратированных диоксидах Ti, Zr, Sn; установлено присутствие парных OH-групп, которые являются основными центрами сорбции катионов и анионов обмена; показано различие механизма сорбции двухвалентных катионов на гидратированных диоксидах титана и олова;
– установлено, что в вольфрамовых гетерополикомплексах элементов IIIA группы степень гидратации и подвижность кислых протонов увеличиваются с уменьшением числа внешнесферных катионов щелочных металлов, их радиуса и устойчивости гетерополианиона; натриевая соль 12-вольфрамоиндиевой кислоты $Na_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$ обладает максимальными среди изученных солей величинами протонной проводимости;
– показано, что в гетерополисолях церия (III) и (IV) многозарядные катионы во внешней сфере гетерополианионов находятся в гидролизованной форме; это приводит к росту числа гидратированных кислых протонов и позволяет использовать соединения в качестве кислотных катализаторов в реакциях тонкого органического синтеза;
– установлено, что ионообменными центрами в солевых формах цианоферратов(II) являются протонсодержащие группы, образующиеся в результате гидролиза поверхностных цианоферратных(II) анионов и катионов свинца и олова; определены кристаллические структуры цианоферратов(II),(III) свинца и олова состава $Sn(Pb)_2Fe^{II}(CN)_6$ и $Pb_{1,5}Fe^{III}(CN)_6$; выделены и охарактеризованы индивидуальные кристаллогидратные фазы цианоферратов(II) свинца и олова; для новой двойной соли – кристаллогидрата цианоферрата(III)-нитрата свинца $Pb_2Fe^{III}(CN)_6NO_3\cdot 5.5H_2O$ – определено кристаллическое строение и предложен механизм термического разложения, включающий стадию внутримолекулярного расщепления молекул воды;

– определена специфика молекулярной сорбции хлорида лития цианоферратами олова, свинца и цинка в зависимости от их строения и типа растворителя; выделены и аттестованы продукты молекулярной сорбции состава $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 1.4C_2H_5OH \cdot 1.1H_2O$ и $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 1.8LiCl \cdot 8.1H_2O$.

Практическая значимость работы определяется тем, что в результате исследований:
– предложена группа новых перспективных сорбентов состава H_2MO_3 (M = Ti, Zr) для извлечения многовалентных элементов из водных растворов;
– показана возможность применения солей вольфрамовых гетерополикомплексов Ce(III),(IV) в качестве новых катализаторов органического синтеза при получении фторсодержащих смазывающих материалов и витамина K_3;
– разработан новый электродоактивный материал на основе гексавольфрамоникелата никеля для определения ионов никеля и вольфрамат-ионов;
– предложено использование продуктов молекулярной сорбции хлорида лития цианоферратами(II),(III) свинца и олова в качестве датчиков влажности, работающих в интервале температур 20-100°С;
– предложено использовать установленные закономерности в изменении механизма сорбции хлорида лития цианоферратом цинка в зависимости от типа растворителя для разработки мембранных процессов разделения ионов;
– сделано заключение, что развитые в работе подходы к определению влияния состава, функциональных свойств протонсодержащих групп на механизм сорбции позволяют проводить целенаправленный синтез сорбентов.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальные работы выполнены автором совместно с к.х.н. Л.Г. Максимовой, к.ф.-м.н. Н.А. Журавлевым и с рядом сотрудников ИХТТ УрО РАН и других учреждений.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждены на XXVII Congress Ampere «Magnetic resonance and related phenomena» (Kazan, 1994); Всероссийской научно-практической конференции «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии» (Екатеринбург, 1995); Всероссийской конференции по кристаллохимии (С.-Петербург, 1995); Всероссийских конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 1996-2008); European research conferences - EICS VII «Inorganic Chemistry» (San Felui de Guixols, Spain., 1998); XIV Международном совещании по рентгенографии минералов (С.-Петербург, 1999); IV Bilateral Russian – German Symposium on Physics and Chemistry of Novel Materials (Ekaterinburg, 1999); Всероссийской конференции «Сенсоры и микросистемы» (С.-Петербург, 2000); International Conference on Solid State Chemistry (Prague, 2000); Second International Conference on Inorganic Materials (Santa-Barbara, USA, 2000); XX Международной Чугаевской конференция по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001) Международных симпозиумах «Фазовые превращения в твёрдых растворах и сплавах – ОМА» (Сочи, 2001-2008); Международных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов – ODPO» Сочи, 2002-2008); XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (Нальчик, 001); VIII Всероссийском совещании «Высокотемпературная химия силикатов и ксидов» (С.-Петербург, 2002); Международных конференциях «Химия твердого тела и овременные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2002-2008), XVII и XVIII енделеевских съездах по общей и прикладной химии (Казань, 2003 и Москва, 2007); еждународной конференции «Новейшие технологии в порошковой металлургии и

керамике» (Киев, Украина, 2003); Fourth International Conference on Inorganic Materials (Antwerp, Belgium, 2004); Fifth International Conference on Inorganic Materials (Ljubljana, Slovenia, 2006); XVIII International Congress of Chemical and Progress Engineering – CHISA (Prague, 2008); Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар-Туапсе, 2008); Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008).

Публикации: по теме работы опубликованы одна монография, 45 статей в отечественных и зарубежных журналах, из них 40 в журналах, рекомендуемых для публикации материалов докторских диссертаций, более 70 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 397 страницах, включая 255 рисунков, 72 таблицы и список литературы из 720 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы исследований, сформулированы цель и основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора, дается краткое содержание диссертации по главам.

Глава I посвящена литературные обзору и состоит из четырех разделов, в которых обсуждаются литературные данные по синтезу, строению, физико-химическим свойствам и сорбционному поведению гидратированных диоксидов титана, циркония, олова, серии известных титановых кислот, гетерополисоединений структуры Кеггина и цианоферратов(II), (III) двухвалентных металлов. Отмечается высокая фундаментальная значимость исследований по установлению структурной неоднородности протонсодержащих групп в неорганических сорбентах на основе оксигидратных, гетерополиметаллатных и цианоферратных фаз. В заключении сформулированы задачи и этапы исследования.

В главе II описаны условия синтеза объектов исследования и кратко охарактеризованы основные методы исследования и соответствующее оборудование.

Синтез объемных осадков гидратированных диоксидов титана (ГДТ), циркония (ГДЦ) и их композитов на ацетиленовой саже проводили гидролитическим осаждением аммиаком из сернокислых растворов Ti(IV) и Zr(IV). В зависимости от условий синтеза композиционный материал имел состав $Ti(Zr)O_2 \cdot nH_2O||xC$, где мольное содержание углерода менялось в диапазоне x=0-3. Образец ГДТ с размером кристаллитов ~300 Å получен путем кипячения сернокислого раствора Ti(IV) в присутствии зародышей TiO_2 со структурой анатаза. После отмывки от примесей и сушки исходный образец ГДТ подвергали старению на воздухе в естественных условиях (время старения – 0.5÷100 суток) и термообработке при 110, 200, 300, 500, 700°C в течение 2 ч. Изучение катионного обмена проводили на гранулированных образцах ГДТ анатазной модификации и гидратированного диоксида олова (ГДО), полученных золь-гель методом. Удельная поверхность образцов равнялась 170-180 $м^2/г$. Сорбцию ионов Na^+, Cs^+, Ca^{2+} на ГДТ и ГДО вели из растворов с постоянной ионной силой μ=0.01, содержащих хлорид и гидроксид соответствующего элемента. Для изучения анионообменных свойств исходный сорбент ГДТ, полученный гидролизом раствора $TiCl_4$ в присутствии NaOH, обрабатывали растворами H_3AsO_4 или Na_2HAsO_4 (0.1 моль/л) до полного насыщения осадков ионами As(V). Для проведения механтивированных экспериментов на гидратированном диоксиде титана использовали

свежеприготовленный гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ и коммерческий препарат состава $TiO_2 \cdot 0.82H_2O$ со структурой анатаза. Механическую активацию проводили на центробежно-планетарной мельнице ЭИ-2×150 с барабанами и шарами, изготовленными из титана.

Составы $Li_{2-x}H_xMO_3$ (M=Ti, Zr, Sn; $0<x\leq2$) получены из низкотемпературных фаз соответствующих металлатов лития Li_2MO_3 путем ионного обмена в 0.05 М водном растворе уксусной кислоты при 40-60°С. Степень обмена контролировали с помощью стандартного pH-метра; соотношение твердый реагент/жидкая фаза составляло 1г/1литр. Образец H_2TiO_3 с величиной удельной поверхности ≈80 $м^2/г$ получен из титаната лития, синтезированного по модифицированной цитратной методике. Образовавшиеся продукты промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Потенциометрическое титрование образцов $H_2Ti(Zr)O_3$ осуществляли при температуре 22°С последовательным приливанием 0.1М растворов LiOH или NaOH к взвеси 100 мг соединения в 100 мл прокипяченной дистиллированной воды. Для сравнения аналогичным образом титровали 100 мл прокипяченной дистиллированной воды. Сорбцию микроэлементов из пресной воды выполняли методом ограниченного объема при температуре 22°С. После достижения сорбционного равновесия сорбент и водную фазу разделяли на центрифуге в течение 10 мин при скорости вращения 6000 $с^{-1}$, затем определяли содержание микрокомпонентов в воде методом масс-спектрометрии. Сорбционные эксперименты на оксигидратах элементов IV группы проводили при pH=2 и 5 с использованием модельного раствора, приготовленного разбавлением стандартного аствора сульфатов Sr, Ba, Ti, Al, Ga, P, As, Te, Mn, La, Ce, Pr, Th, U и др. в 10 мл онцентрированной серной кислоты с последующим разбавлением до объема 1 л. онцентрация элементов в растворе не превышала 10^{-3} моль/л. Для достижения мпирического сорбционного равновесия системы выдерживали в течение 4-х суток при ериодическом перемешивании.

Вольфрамогаллиевая кислота состава $H_5GaW_{12}O_{40} \cdot (13\text{-}14)H_2O$ синтезирована юнообменным способом из ее натриевой соли с последующей кристаллизацией в ксикаторе над концентрированной серной кислотой. Вольфрамоалюминиевая кислота остава $H_5AlW_{12}O_{40} \cdot 11H_2O$ получена по аналогичной методике, кристаллизацию вели ри температуре 5-10°С. 12-вольфрамоалюминаты-, галлаты, индаты лития и натрия олучали по известной методике Роллинса. Соли рубидия, цезия и органического тиона АТМ– алкилтриметиламмония состава $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N]^+$ (n=10-12) – интезировали добавлением растворов нитратов этих элементов или хлорида АТМ к одным растворам соответствующих натриевых солей. Соли Ce(III) с вольфрамовыми етрополикомплексами получали растворением при 20°С неокисленной стружки еталлического церия в водных растворах вольфрамовых гетерополикислот (ГПК) при ольном отношении Ce/ГПК=1/1. Соли цезия и АТМ с билакунарным церий-одержащими анионами $[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ (Lak(P)) и $[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ (Lak(Si)) получали обавлением соответственно растворов Cs_2CO_3 или органического соединения к астворам соответствующих солей Na-Lak(P) и Na-Lak(Si). Соль церия(IV) Ce-Lak(P) интезировали растворением навески стехиометрического количества свежеосажденного идроксида церия(IV) в водном растворе вольфрамофосфорной кислоты при нагревании длительном перемешивании. Гексавольфрамоникелат(II) никеля (II) получали путем саждения при смешении водных растворов сульфата никеля и ксавольфрамоникелата(II) натрия $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]$, взятых в стехиометрических ошениях.

Цианоферраты (ЦФ) свинца и олова синтезированы осаждением из водных растворов ианоферратов(II),(III) калия при добавлении растворов нитратов или хлоридов

соответствующих солей. Синтез кристаллогидратных фаз цианоферратов(II) вели при температуре ≈0°С, образцы безводных ЦФ(II) получены отжигом кристаллогидратов при 85°С в течение 24 часов на воздухе. Кристаллогидрат $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ выделяется в узком концентрационном и температурном интервале – при pH=2.2, температуре 10°С и интенсивном перемешивании. Осадок безводного ЦФ(III) свинца $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ выделяли по аналогичной методике, но при температуре 22°С, pH=2.6-2.8. При синтезе цианоферрата(II) цинка в качестве исходных реагентов использовали раствор кислоты $H_4Fe(CN)_6$, полученной ионообменным способом из $K_4Fe(CN)_6$, и раствор ацетата цинка. Молекулярную сорбцию хлорида лития на цианоферратах Sn, Pb, Zn проводили путем внесения 1 г навески цианоферрата в 100 мл водного или спиртового раствора LiCl концентрации 0; 0.03; 0.15; 0.30; 0.55; 0.85; 1.15; 1.45; 1.71 моль/л при pH≅2. Через 3 суток осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

В результате проведенных работ по синтезу объектов исследования впервые получено 26 новых соединений и фаз.

Химический состав образцов (Ti, Zr, Sn, W, Ce, P, Fe, Zn, Pb, Ni) определяли эмиссионным спектральным анализом на спектрометре JY-38 и атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух (Li, Na, K, Rb, Cs) на приборе Perkin-Elmer M503. Содержание водорода находили из результатов элементного анализа, проводимого по аттестованной методике МКХА № 88-16358-47-2005 на автоматическом анализаторе CHN PE 2400, серия II (Perkin Elmer). При изучении сорбции ионов Na^+, Cs^+, Ca^{2+} на ГДТ и ГДО концентрацию кальция в растворе определяли титрованием трилоном Б, натрия и цезия – радиометрическим методом с использованием изотопов ^{22}Na и ^{137}Cs. В ряде случаев содержание микрокомпонентов в водных растворах до и после проведения сорбционных экспериментов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Spectromass 2000. Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторах "Rigaku" (Thermoflex); TG-DTA-92 и TG-DSC-111 (Setaram), DTG-60 (Shimadzu) в атмосфере воздуха, при скоростях нагрева образцов – 5-10 град/ мин.

Спектры ИК гидратированных оксидов и ГПС записывали на спектрометре UR-10, образцы готовили в виде суспензии на вазелиновом масле. Инфракрасные спектры поглощения образцов состава $Li_{2-x}H_xMO_3$ (M=Ti, Zr, Sn) и цианоферратных фаз регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 6700 при помощи приставки неполного поверхностного внутреннего отражения в диапазоне 370 – 4000 $см^{-1}$ (ИОС УрО РАН). Спектры комбинационного рассеяния света (КР) получены на спектрометре Renishaw-1000 (Ar^+ - лазер, λ = 514,5 нм) в области 50 – 4000 $см^{-1}$ (ИВТЭ УрО РАН).

Фазовый рентгеновский анализ проводили на дифрактометрах ДРОН УМ-1 и STADI-P (STOE, Германия). Идентификация дифракционных данных проводилась с использованием базы данных JCPDS-ICDD PDF2 (Powder Diffraction Files produced by International Center for Diffraction Data, USA, версии 1995÷2006 гг.). Рентгеноструктурные исследования безводных цианоферратов свинца и олова проведены на дифрактометре STADI-P с использованием стандартной трансмиссионной моды в Cu Kα1 излучении в угловом интервале от 10° до 100° при шаге 0.02°. Дальнейшее уточнение кристаллических структур безводных цианоферратных фаз свинца и олова проведено методом полнопрофильного анализа по Rietveld с использованием программы GSAS [1] и комбинации рентгено- и нейтронографических данных. Рентгеноструктурный анализ монокристалла $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5{,}5H_2O$ размером 0.08×0.08×0.4 мм проведен при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре CAD-4 Enraf-Nonius (Mo Kα-излучение (ИНХ СО РАН). Структура решена стандартным методом тяжелого атома (атомы водорода молекул воды не локализованы) и уточнена в анизотропном

приближении. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [2]. Нейтронограммы цианоферратов свинца и олова получены на установке D7A реактора ИВВ 2М (п. Заречный Свердловской обл.) при λ = 1.5223 Å и на установке SLAD реактора R2 (г. Студвик, Швеция) при длине волны нейтронов λ = 1.4704 Å.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнены на установке VG-Escalab MK II. Образцы впрессовывали в подложку из свинца, зарядку поверхностных слоев учитывали по сдвигу РЭС линии C*1s* углерода, содержащегося на поверхности.

Для изучения электропереноса использовали образцы в виде таблеток диаметром 5-10 мм и высотой 4-5 мм с впрессованными платиновыми электродами. Электросопротивление образцов измеряли методом импедансной спектрометрии в диапазоне частот $1 \div 10^6$ Гц (анализатор частотных характеристик Solartron 1260). Температурные измерения электропроводности проводили со скоростью нагрева ~1град/мин. Протонную проводимость 12-вольфрамоиндата натрия измеряли в электрохимической потенциометрической ячейке по методике [3]. С ее помощью при комнатной температуре определяли концентрацию водорода в тройной газовой смеси ($Ar + H_2 + H_2O$), содержащей (1.13 ±0.05) об. % H_2 и 3.0 об. % паров воды.

Спектры ядерного магнитного резонанса записывали на спектрометре ЯМР широких линий с рабочей частотой 90 МГц для ядер ^1H и 34 МГц для ядер ^7Li в температурном интервале ~150 ÷ +25°С. Спектры ЯМР ^1H высокого разрешения (MAS) регистрировали на спектрометре Bruker MSL-400 (ИК СО РАН), частоту вращения образца варьировали от 2 до 15 КГц. Спектры ЯМР ^{119}Sn записаны при комнатной температуре на частоте 111.83 МГц на спектрометре СХР-300 (ИК СО РАН). Спектры ЯМР ^1H (ПМР) анализировали с помощью программы оптимизации формы линии первых производных сигналов ПМР с использованием рассчитанных атласов спектров 2-х и 3-х спиновых протонных систем [4]. Анализ спектров ЯМР ^7Li проводили с использованием программы симуляции спектра порошка, учитывающей совместный эффект магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий.

Глава III посвящена исследованию **состояния протонсодержащих групп в гидратированных диоксидах элементов IV группы.**

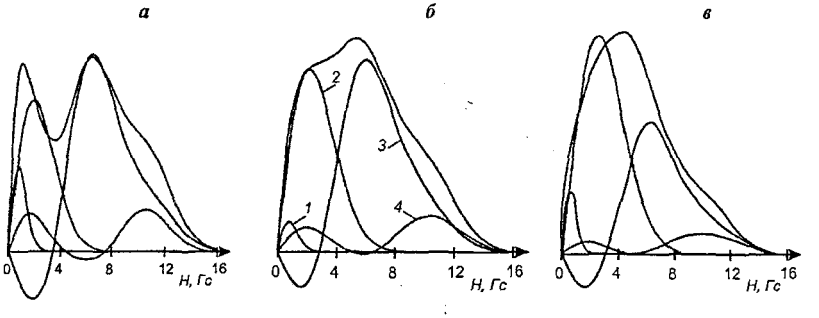


Рис. 1. Спектры ПМР при –150°С образцов: $TiO_2 \cdot 1.3H_2O$ (а); $ZrO_2 \cdot 2.2H_2O$ (б); $SnO_2 \cdot 0.5H_2O$ (в). Составляющие спектров от протонов: 1 - изолированных ОН-групп, 2 - парных ОН-групп, 3 - молекул воды; 4 - трехспиновых протонных конфигураций типа H_3O^+

На основе анализа спектров ПМР образцов гидратированных диоксидов титана (ГДТ), циркония (ГДЦ), олова (ГДО), полученных осаждением из водных растворов,

установлено присутствие нескольких типов протонсодержащих групп (рис. 1). Кроме молекулярной воды, изолированных протонов с межпротонным расстоянием (≈3Å) и трехспиновых протонных конфигураций типа H_3O^+, образованных слабосвязанным с решеткой мостиковым протоном и молекулой воды, установлено наличие протонов с малым межпротонным расстоянием 2.3-2.4 Å. Последние отнесены к паре OH-групп у одного и того же атома металла. Содержание таких парных OH-групп в воздушно-сухих образцах увеличивается при переходе от Ti к Zr и Sn, а склонность к восстановлению групп H_3O^+ после дегидратации уменьшается в этом же направлении. Очевидно, что указанные изменения обусловлены увеличением радиуса катиона и меньшей склонностью олова, как p-элемента, к образованию мостиковых OH-групп.

При изучении процесса старения и термолиза образцов гидратированного диоксида титана анатазной модификации с размерами кристаллитов ≈300Å установлено, что удаление протонсодержащих групп с увеличением температуры термообработки сопровождается монотонным уменьшением параметров *a* и *c* элементарной ячейки, которые достигают в безводных формах значений, характерных для TiO_2 со структурой анатаза (табл. 1). По мере увеличения времени старения ГДТ на воздухе и температуры термообработки вплоть до 200°C наблюдается резкое уширение всех дифракционных максимумов. В частности, полуширина рефлекса (101) у образца, прокаленного при 110°C, возрастает по сравнению с исходным более чем в 4 раза. С дальнейшим увеличением температуры термообработки полуширина дифракционных максимумов уменьшается, достигая минимального значения у образца, прокаленного при 700°C. Полученные данные свидетельствуют о том, что по крайней мере часть протонсодержащих групп входит в кристаллическую структуру ГДТ.

Таблица 1

Состав кислородно-водородных группировок в продуктах термолиза $TiO_2 \cdot nH_2O$

Время, обр. (ч)	$T_{обр.}$, °C	n	*a*, Å	*c*, Å	N_{11}*	N_{12}	N_2	N_3	∑OH
0	20	1.85	3.816 ±0.007	9.545 ±0.015	0.04 ±0.04	0.30 ±0.04	1.13 ±0.02	0.37 ±0.01	0.71 ±0.04
1000	20	1.01	3.812 ±0.009	9.535 ±0.018	0.04 ±0.02	0.11 ±0.02	0.64 ±0.01	0.32 ±0.006	0.47 ±0.02
2	110	0.57	3.81 ±0.02	9.53 ±0.03	0.04 ±0.01	0.19 ±0.01	0.40 ±0.006	0.03 ±0.003	0.26 ±0.01
2	300	0.26	3.80 ±0.01	9.517 ±0.02	0.08 ±0.005	0.10 ±0.005	0.17 ±0.003	–	0.18 ±0.005
2	450	0.05	3.796 ±0.007	9.515 ±0.015	0.10 ±0.001	0.01 ±0.001	–	–	0.11 ±0.001
2	700	0	3.785 ±0.002	9.514 ±0.005	–	–	–	–	–

**Величины N_{11}, N_{12}, N_2, N_3 означают соответственно количество протонов в изолированных и парных OH-группах, молекулах воды и группах типа H_3O^+ в составе $TiO_2 \cdot nH_2O$.*

В предположении, что ГДТ имеет структуру типа анатаза, проведен анализ межионных расстояний между правильными системами точек пространственной группы симметрии $I4_1/amd$. Исходя из проведенных расчетов, можно ожидать, что в ГДТ атомы титана расположены в *4a*-позиции, ионы O^{2-} и OH-группы статистически распределены по *8e*-позициям и образуют плотно упакованный анионный каркас, а молекулы воды и, возможно, часть OH-групп занимают позиции *4b* либо *16f* (последние - статистически). При таком допущении расстояние $O^{2-} - OH_2$ на ~16% меньше минимального расстояния

2.36 Å, оцененного из значений ионного радиуса кислорода и длины связи O–H в молекуле воды. На этом основании можно заключить, что ГДТ имеет хотя и близкую, но искаженную структуру типа анатаза, на что указывает аномальное уширение дифракционных максимумов ГДТ по сравнению с анатазом. Оценить количество OH_n-группировок в решетке ГДТ можно из данных ПМР по термолизу в интервале 110-300°C при допущении, что молекулы воды в структуре анатаза при нагревании диссоциируют с образованием групп $=Ti(OH)_2$. Из данных табл. 1 следует, что рост числа парных OH-групп в ГДТ после отжига при 110°C по сравнению с их числом в образце $TiO_2 \cdot 1.01H_2O$ составляет величину 0.08±0.01 (≈10% протонов всех OH-групп), а увеличение числа групп $Ti(OH)_2$ равно 0.04±0.01. Другими словами, в кристаллической решетке $TiO_2 \cdot 1.01H_2O$ как минимум 4% атомов титана имеют в своем окружении молекулу воды или парные OH-группы. На основании анализа межионных расстояний можно заключить, что состояние OH_n-группировок в решетке ГДТ типа анатаза является метастабильным, что объясняет характерный для данного соединения процесс старения.

Большая часть протонсодержащих групп, в том числе и трехспиновые конфигурации типа H_3O^+ расположены на поверхности кристаллитов ГДТ. Об этом свидетельствует относительная легкость их удаления при термообработке (~100 °C) и откачке под вакуумом, а также обратимость их восстановления при хранении прокаленных ($T_{пр}$<400°C) образцов на воздухе. Предложенная модель строения кристаллического ГДТ, учитывающая вхождение кислородно-водородных группировок в состав кристаллической структуры, позволяет объяснить экспериментально установленные факты. Так, существенное уширение дифракционных максимумов при частичной дегидратации ГДТ может быть обусловлено неравномерным удалением кислородно-водородных групп из объема и поверхностного слоя кристаллов. Это должно привести к появлению градиента концентрации указанных группировок в кристалле и возникновению микронапряжений. При низких температурах диффузионные процессы заторможены; релаксация микронапряжений и, как следствие, сужение дифракционных аксимумов наблюдаются при более высоких температурах (200°C и выше). Похожие езультаты по уменьшению параметров элементарной ячейки при термолизе идратированных диоксидов титана и олова рутильной модификации получены в аботах [5, 6].

Отметим, что для ГДТ различия в способе соединения октаэдров TiO_6 по рутильному ли анатазному типу фиксируется по положению линий на спектрах комбинационного ассеяния (КР) даже в рентгеноаморфных образцах. Тогда как в спектрах КР дратированного диоксида олова наблюдается интенсивная линия валентных колебаний n-O связей при 630 $см^{-1}$, положение которой отлично от аналогичных колебаний связей SnO_2. В работе [7] высказана гипотеза о том, что осадки ГДО представляют собой етерогенные зерна, состоящие из кристаллического ядра SnO_2 и оболочки из ентгеноаморфной оксигидроксидной фазы. С целью выяснения вопроса о строении ДО записаны спектры ЯМР ^{119}Sn высокого разрешения. Анализ спектра SnO_2 (табл. 2) оказал, что сигнал ЯМР ^{119}Sn соответствует случаю осевой симметрии тензора кранирования σ, а индивидуальная компонента с шириной β_1 имеет лоренцевую форму. пектры образцов $SnO_2 \cdot 1.0H_2O$ и $SnO_2 \cdot 0.45H_2O$ представляют суперпозицию двух омпонент: асимметричной линии с величинами $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$, почти точно совпадающими с аковыми для SnO_2, и симметричной линии лоренцевой формы с максимумом при 50±30 м.д. Судя по значениям β_1, которые характеризуют диполь-дипольное и еоднородное уширения, а также по величинам $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$, по мере обезвоживания $nO_2 \cdot nH_2O$ происходит уменьшение степени аморфности SnO_2 при сохранении имметрии ближайшего окружения атомов олова. Наличие дополнительного

симметричного сигнала, проявляющегося в виде плеча на линии SnO_2, свидетельствует о том, что в образцах ГДО от 22±5% до 17±6% атомов олова имеют ближайшее окружение, отличное от такового в кристаллическом SnO_2. Таким образом, согласно данным ЯМР ^{119}Sn ГДО имеет сложный состав и кроме безводного SnO_2, обнаруживаемого по рентгенограммам, содержит рентгеноаморфную фазу, которую естественно считать оксигидроксидом олова. По данным ЯМР ^{119}Sn и ^{1}H (табл. 2) в фазе оксигидроксида на один атом олова приходится в среднем 2–4 OH-группы и около двух молекул воды. Следовательно, согласно проведенным исследованиям воздушно-сухие осадки ГДО представляют собой гетерогенные зерна, состоящие из частиц безводного SnO_2 различной дисперсности, покрытых слоем оксигидроксидной фазы переменного состава.

Таблица 2

Результаты измерений ЯМР ^{1}H и ^{119}Sn в $SnO_2 \cdot nH_2O$

$T_{пр}$, °C	n	Безводный SnO_2				Оксигидроксидная фаза					
		σ_1, м.д	σ_2, м.д.	β_1, Гс	S,%	σ, м.д.	β_2, Гс	p_{OH}* ±0.01	p_{H2O} ±0,01	OH/Sn	H_2O/Sn
100	1.00	554 ±9	672 ±5	1.4 ±0.1	78 ±5	530 ±20	3.8 ±0.2	0.43	0.57	3.9 ±0.8	2.6 ±0.6
300	0.45	554 ±6	710 ±30	0.6 ±0.3	83 ±6	550 ±30	3.8 ±0.9	0.46	0.44	2.4 ±0.9	1.5 ±0.5
1000	0.00	561 ±9	689 ±8	0.3 ±0.1	100±6	–	–	–	–	–	–

p_{OH} и p_{H2O} – относительное содержание протонов OH-групп и молекул воды.

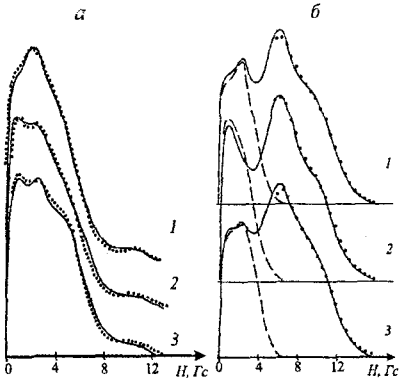


Рис. 2. Экспериментальные при -150°C (сплошные линии) и рассчитанные (точки) спектры ПМР $SnO_2 \cdot 0.45H_2O$ (1-а), $TiO_2 \cdot 0.54H_2O$ (1-б) и образцов с содержанием сорбированных ионов: $[Na^+]$=0.46 (2-а); $[Ca^{2+}]$=0.36 (3-а), $[Na^+]$= 0.93 (2-б); $[Ca^{2+}]$=0.71 (3-б) мг-экв/г. Пунктиром показана суммарная линия OH-групп в образцах ГДТ (б)

С целью установления специфики ионного обмена на гидратированных диоксидах титана и олова записаны низкотемпературные спектры ПМР продуктов сорбции ионов натрия и кальция (рис. 2), результаты их анализа представлены в табл. 3–5. Исходные образцы ГДТ и ГДО, полученные золь-гель методом, предварительно подвергали термообработке при 150 и 300°C (обозначены ГДТ–150, ГДО–150 или 300), а сорбцию ионов Na^+ и Ca^{2+} проводили при температурах 25 и 90°C. Из приведенных данных следует, что увеличение содержания сорбированного катиона щелочного металла в ГДТ–150, ГДО–150 сопровождается сначала уменьшением числа группировок H_3O^+, а затем парных гидроксильных групп, что обусловлено последовательным замещением протонов этих групп на ионы M^+.

Таблица 3

Результаты анализа спектров ПМР образцов ГДТ–150 после сорбции ионов Na^+ и Ca^{2+}

pH сорбции	N, ммоль H_2O/г	[M], мг-экв/г	N_{OH}	N_{H2O}	N_{H3O+}	ΔN_{H3O+}	ΔN_{OH}
			ммоль/г				
–	6.01	–	1.3±0.1	4.05±0.06	0.87±0.04	–	–
7.92	6.32	$[Na^+]$=0.18	1.3±0.1	4.55±0.06	0.74±0.04	0.13±0.04	0.0
11.84	5.37	$[Na^+]$=0.93	1.1±0.1	3.96±0.05	0.56±0.04	0.31±0.04	0.2±0.1
11.64	5.68	$[Cs^+]$=0.52	1.4±0.1	4.12±0.06	0.55±0.04	0.32±0.04	-0.1±0.1
6.60	5.92	$[Ca^{2+}]$=0.06	1.3±0.1	4.10±0.06	0.78±0.04	0.09±0.04	0.0
8.70	7.03	$[Ca^{2+}]$=0.71	1.4±0.1	4.97±0.07	0.90±0.05	0.0	-0.1±0.1

Таблица 4

Результаты анализа спектров ПМР образцов ГДО-150 после сорбции ионов Ca^{2+}

pH	$[Ca^{2+}]$, мг-экв/г	N, ммоль H_2O/г	p_{OH}	p_{H2O}	p_{H3O}	N_{OH}	N_{H2O}	N_{H3O}
						ммоль/г		
–	–	5.88	0.35	0.57	0.08	4.12±0.12	3.33±0.06	0.33±0.04
4.8	0.16	5.42	0.36	0.58	0.06	3.90±0.11	3.22±0.06	0.24±0.04
10.6	0.36	5.21	0.35	0.59	0.06	3.68±0.10	3.08±0.05	0.19±0.03

Таблица 5

Результаты анализа спектров ПМР образцов ГДО–300 после сорбции ионов Na^+ и Ca^{2+}

$t_{сорб}$, °C	pH	$[M^{z+}]$, мг-экв/г	N, ммоль H_2O/г	$p_{(OH)2}$	p_{OH}	p_{H2O}	N_{OH}	N_{H2O}	ΔN_{OH}
							ммоль/г		
–	–	–	2.08	0.03	0.63	0.34	2.73	0.72	–
25	6.2	$[Na^+]$=0.08	1.93	0.03	0.69	0.28	2.77	0.54	0.0
25	12.1	$[Na^+]$=0.46	1.84	0.04	0.61	0.25	2.38	0.65	0.35±0.04
25	5.5	$[Ca^{2+}]$=0.20	2.40	0.02	0.51	0.47	2.55	1.13	0.18±0.05
25	8.4	$[Ca^{2+}]$=0.34	2.31	0.02	0.52	0.46	2.51	1.06	0.22±0.05
25	10.4	$[Ca^{2+}]$=0.56	1.52	0.04	0.74	0.22	2.36	0.35	0.37±0.03
90	6.7	$[Ca^{2+}]$=0.30	2.09	0.03	0.56	0.41	2.48	0.85	0.25±0.04
90	7.9	$[Ca^{2+}]$=0.36	2.04	0.54	0.43	0.03	2.33	0.87	0.40±0.04

Изучение продуктов сорбции ионов кальция на гидратированных диоксидах титана и олова позволило выявить различие механизма сорбции на этих двух сорбентах. В образцах ГДО–150 и ГДО–300 (табл. 4, 5) наблюдается главным образом ионообменное замещение протонов парных ОН-групп. Тогда как в продуктах сорбции ГДТ содержание указанных групп практически не меняется. На этом основании следует заключить, что сорбция ионов кальция на ГДТ протекает по механизму сорбционно-гидролитического взаимодействия, предложенному для других систем в [8], когда двухвалентный катион образует с Ti–OH-группами единый гидроксидный комплекс в соответствии с реакцией:

$$\equiv Ti - OH + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow Ti - O - Ca - OH + 2H^+. \qquad (1)$$

Следовательно, парные гидроксильные группы ГДТ обладают более основным характером по сравнению с аналогом олова, а гидратированный диоксид титана может проявлять и анионообменные свойства. Изучение ионообменных характеристик рентгеноаморфных образцов ГДТ, полученных взаимодействием растворов $TiCl_4$ и

NaOH при pH=7.0, с помощью потенциометрического титрования и анализа спектров ПМР продуктов сорбции ионов Na^+ и арсенат-ионов показало, что парные гидроксильные группы являются центрами сорбции как катионов, так и анионов (табл. 6). Экспериментально обнаруженное возрастание величин N_{11}, N_{H3O+} и N_{H2O} у ГДТ (As) можно объяснить лишь тем, что в твердой фазе сорбента арсенатные группы присутствуют в виде ионов $H_2AsO_4^-$, протоны которых в спектре ПМР фиксируются как изолированные, а часть из них способны координировать молекулы воды с образованием H_3O^+–группировок.

Особенности взаимодействия протонсодержащих групп ГДТ с твердыми основаниями исследованы при механической активации (МА) смеси $TiO_2 \cdot nH_2O + Ca(OH)_2$ (табл. 7).

Наличие кислотных центров на поверхности $TiO_2 \cdot nH_2O$ и основных центров у $Ca(OH)_2$ позволяет допустить обычный механизм конденсационного взаимодействия ОН-групп различной основности при МА исходных реагентов.

Таблица 6

Результаты измерений спектров ПМР образцов ГДТ

Образец	Состав образца	Содержание кислородно-водородных группировок, моль/моль TiO_2				
		N_{11}*	N_{12}*	$N_{11}+N_{12}$	N_{H3O+}	N_{H2O}
ГДТ	$TiO_2 \cdot 1.11H_2O$	0.10	0.21	0.31	0.12	0.77
ГДТ (As)	$TiO_2 \cdot 0.21As_2O_5 \cdot 1.61H_2O$	0.18	0.15	0.33	0.18	1.16
ГДТ(Na)	$TiO_2 \cdot 0.15Na_2O \cdot 1.12H_2O$	0.10	0.08	0.18	0.10	0.89
ГДТ(As,Na)	$TiO_2 \cdot 0.07As_2O_5 \cdot 0.15Na_2O \cdot 1.20H_2O$	0.14	0.05	0.19	0.11	0.94

N_{11} и N_{12} – содержание протонов в изолированных и парных ОН-группах соответственно.

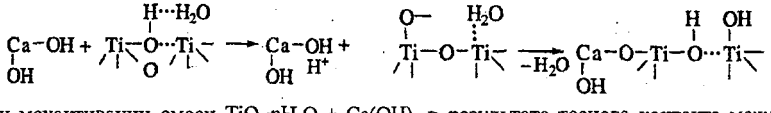
Таблица 7

Результаты анализа спектров ПМР продуктов мехактивации $TiO_2 \cdot nH_2O + Ca(OH)_2$

Соединение	n	τ_{MA}, мин	P_1	P_2	P_3	$N_1 \pm 0.05$	$N_2 \pm 0.05$	$N_3 \pm 0.02$
$TiO_2 \cdot nH_2O$	0.82	–	0.13	0.65	0.22	0.21	0.53	0.12
То же	0.69	10	0.12	0.69	0.19	0.17	0.47	0.09
$TiO_2 \cdot nH_2O + Ca(OH)_2$	1.82	–	0.61*	0.29*	0.10*	2.21*	0.53*	0.12*
То же	1.20	0.5	0.43	0.55	0.02	1.03	0.66	0.02
»	1.12	2	0.41	0.58	0.01	0.92	0.65	0.01
»	1.15	5	0.38	0.59	0.03	0.87	0.68	0.02
»	1.10	10	0.37	0.63	–	0.81	0.69	–

**расчет по формуле смеси.*

Однако из анализа спектров ПМР следует, что убыль ОН-групп более чем в два раза превышает величину, рассчитанную по механизму конденсации. На этом основании сделано заключение, что взаимодействие $TiO_2 \cdot nH_2O$ с $Ca(OH)_2$ при МА имеет более сложный характер, связанный с переносом подвижных протонов в соответствии с предложенной схемой:



При мехактивации смеси $TiO_2 \cdot nH_2O + Ca(OH)_2$ в результате тесного контакта между реагентами «кислые» протоны, локализованные на мостиковых Ti-O-Ti-связях и

образующие группы типа H_3O^+ на поверхности кристаллитов $TiO_2 \cdot nH_2O$, как наиболее подвижные, диффундируют к атомам кислорода на поверхности частиц $Ca(OH)_2$. Следствием этого является образование молекул воды и связей Ca-O-Ti (механизм конденсации). Возникающие в ходе МА координационно ненасыщенные атомы титана способны координировать атомы кислорода молекул воды (схема), при этом происходит диссоциация H_2O с образованием изолированных и мостиковых OH-групп. Другими словами, в ходе МА смеси $TiO_2 \cdot nH_2O$ с гидроксидом кальция постоянно возникают «кислые» протоны. При этом, начиная с поверхности, разрушается и кристаллическая структура $TiO_2 \cdot nH_2O$: прочные мостиковые оксо-связи Ti–O–Ti превращаются в более слабые оловые связи Ti–OH···Ti. В соответствии с полученными результатами высокие скорости реакции на начальных этапах МА смеси объясняются одновременным сочетанием двух процессов – быстрым переносом «кислых» протонов и их регенерацией на атомах титана.

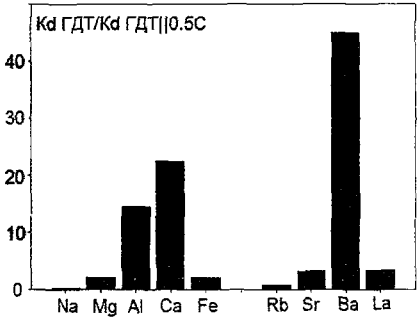


Рис. 3. Диаграмма отношений коэффициентов распределения (K_d) микроэлементов в пресной воде на осадке ГДТ $TiO_2 \cdot 1.5H_2O$ и композите состава $TiO_2 \cdot nH_2O$ ||0.5C

Влияние текстуры гидратированных диоксидов элементов IV группы на их сорбционные характеристики изучено на примере сорбции микроэлементов пресной воды объемными осадками $TiO_2 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и композитами, полученными осаждением ГДТ и ГДЦ на мелкодисперсные частицы углерода (ацетиленовая сажа) состава $MO_2 \cdot nH_2O||xC$ (M=Ti, Zr; x=0.5÷3.0; n=1.0÷2.5. Показано, что объемные осадки имеют широкое распределение по размерам частиц (100-800 нм) со средним диаметром ≈ 250 нм (ГДТ) и 800 нм (ГДЦ), тогда как при осаждении диоксидов на поверхность носителя происходит торможение процессов агрегации первичных частиц при дегидратации. Поэтому средний размер частиц в композитах составляет ≈ 50 и 20 нм в случае ГДТ и 60 нм в ГДЦ. Меньший размер пор в композитах ГДТ по сравнению с осадками не сказывается на сорбции щелочных катионов, однако создаются предпочтительные условия для сорбции ионов Sr^{2+} по сравнению с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} (рис. 3). Другими словами, наличие конкурирующих ионов в пресной воде (Al, Ca, Fe и др.) не оказывает влияния на эффективность сорбции ионов Sr композитом $TiO_2 \cdot nH_2O||xC$.

Коэффициенты распределения для двух- и трехзарядных катионов при сорбции микрокомпонентов пресной воды на композитах ГДЦ на 2 – 3 порядка ниже по сравнению с аналогами титана. Это свидетельствует о более основном характере протонов поверхностных OH- групп гидратированного диоксида циркония по сравнению с OH-группами ГДТ. Установлено, что по мере увеличения массы углерода в композитах $ZrO_2 \cdot nH_2O||xC$ возрастает величина коэффициента распределения элементов в анионной форме (Si, P, V, As, Mo) и слабо меняется или уменьшается сродство частиц ГДЦ к двухзарядным катионам (например, Zn, Mn), что не свойственно для осадков ГДТ.

Таким образом, на основании сорбционных экспериментов можно заключить, что среди изученных гидратированных диоксидов ГДЦ обладает наименее выраженными кислотными характеристиками и большей склонностью к анионному обмену.

В **главе IV** представлены результаты исследования **оксигидроксидных соединений H_2MO_3 (M=Ti, Zr,) и фаз $Li_{2-x}H_xSnO_3$**, впервые синтезированных в настоящей работе путем замещения ионов лития в низкотемпературных фазах Li_2MO_3 (M=Ti, Zr, Sn) на протоны обработкой водными растворами уксусной кислоты. Показано, что на поверхности кристаллитов металлатов лития OH_n-группы образуются уже при контакте с влагой воздуха. В фотоэлектронных спектрах (РФЭС) O1s воздушно-сухого образца Li_2TiO_3 (рис. 4) на основной полосе структурного кислорода при 530.2 эВ со стороны больших энергий связи расположены линии, относящиеся к молекулам воды и гидроксильным группам. При этом наблюдается сверхстехиометрическое отношение Li/Ti=3.2 в приповерхностных слоях кристаллитов Li_2TiO_3, которое свидетельствует о диффузии ионов лития к поверхности и замене вакантных позиций протонами с образованием OH-групп.

Методом ПМР на поверхности Li_2TiO_3 обнаружены молекулы воды, одиночные и парные OH-группы, трехспиновые протонные конфигурации типа H_3O^+. Изучение частично протонированных фаз с помощью колебательной спектроскопии и ЯМР на ядрах ^7Li позволило установить последовательность замещения протонами ионов лития в различных позициях кристаллических решеток Li_2MO_3 (рис. 5).

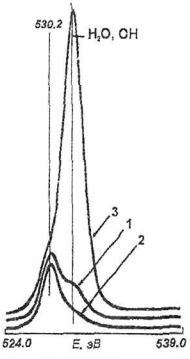


Рис. 4. РФЭС линии O1s воздушно-сухого Li_2TiO_3 (1); образцов после отжига при 170 °C (2) и после выдержки при влажности 93% (3)

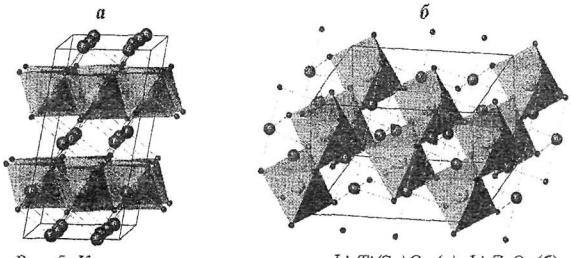


Рис. 5. Кристаллическая структура $Li_2Ti(Sn)O_3$ (а), Li_2ZrO_3 (б)

В спектрах ЯМР ^7Li образцов Li_2MO_3 (M=Ti, Zr, Sn) кроме центрального сигнала наблюдаются сателлитные линии, обусловленные квадрупольными эффектами на ядрах лития (рис. 6). На спектре Li_2ZrO_3 отчетливо заметны две пары сателлитов примерно одинаковой интенсивности, что позволяет отнести их к двум позициям лития в кристаллической решетке соединения с равной заселенностью в соответствии со структурными данными. Анализ спектров ЯМР титаната и станната лития показал, что резонансные линии этих соединений являются суперпозицией по крайней мере двух сигналов разной интенсивности и различными параметрами квадрупольного взаимодействия. Для отнесения сигналов к определенным позициям лития в кристаллической решетке соединений по формуле, предложенной в [9], рассчитаны величины искажения октаэдров LiO_6 (ζ), которые в первом приближении можно рассматривать в качестве оценки величины градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах лития. В табл. 8 приведены величины квадрупольного расщепления – ν_Q, относительные доли площадей отдельных линий – S в сравнении с параметрами искажения октаэдров LiO_6 – ζ в различных позициях лития. Анализ формы линии ЯМР ^7Li частично протонированных фаз $Li_{1.7}H_{0.3}MO_3$ показал, что в Li_2ZrO_3 и Li_2TiO_3 в первую очередь замещаются ионы лития в позициях Li1, в случае станната лития выбор позиций затруднен вследствие малых величин констант квадрупольного расщепления.

Таблица 8

Результаты анализа спектров ЯМР ^7Li Li_2MO_3

M	доля ионов Li в *i*-ой позиции	ζ	ν_Q, кГц ±0.5	Площадь сигнала *S*, % (±5)
Zr	Li1 – 0.5	0.166	51.5	51.4
	Li2 – 0.5	0.050	28.5	48.6
Ti	Li1 – 0.5	0.069	21.0	74.3
	Li2 – 0.25	0.076		
	Li3 – 0.25	0.243	44.5	25.7
Sn	Li1 – 0.5	0.056	22.0	70.1
	Li2 – 0.25	0.059		
	Li3 – 0.25	0.016	5.0	29.9

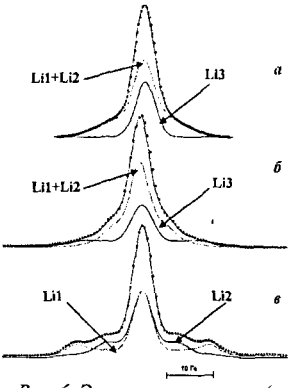


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошная линия) спектры ЯМР ^7Li при +30°С Li_2SnO_3 (а), Li_2TiO_3(б), Li_2ZrO_3 (в)

По данным рентгенографического анализа образование соединений H_2MO_3 (M=Ti,Zr) проходит через стадию сосуществования двух фаз – Li_2MO_3 и $Li_{2-x}H_xMO_3$. Оксигидроксиды H_2MO_3 (M=Ti, Zr) имеют индивидуальную кристаллическую решетку, производную от металлатов лития и отличную от кристаллической структуры гидратированных диоксидов (рис. 7).

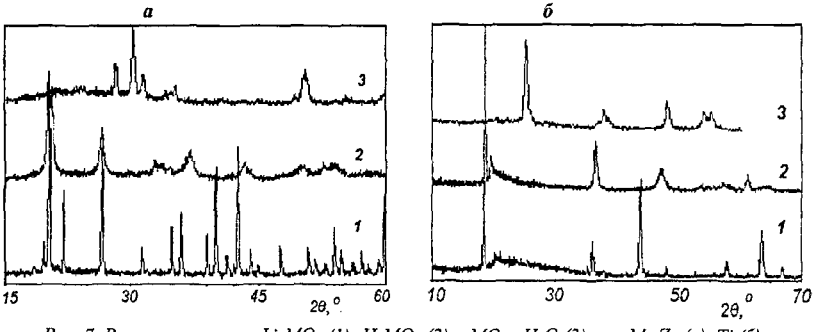


Рис. 7. Рентгенограммы Li_2MO_3 (1), H_2MO_3 (2) и $MO_2 \cdot nH_2O$ (3) при M=Zr (а), Ti (б)

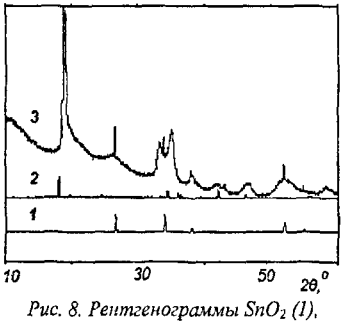


Рис. 8. Рентгенограммы SnO_2 (1), Li_2SnO_3 (2) и $Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$ (3)

Вследствие значительного уширения рефлексов соединений H_2MO_3 (M=Ti,Zr) определение структуры из данных рентгенографического анализа не представляется возможным. По сдвигу рефлексов можно заключить, что замещение протонами ионов лития в титанате лития сопровождается сжатием кристаллической решетки. Для соединения H_2ZrO_3 характерно увеличение размеров элементарной ячейки по сравнению с исходным цирконатом лития. Выделению соединения H_2SnO_3 препятствует повышенная растворимость протонированных фаз, в результате чего в системе развивается

вторичный процесс осаждения гидратированного диоксида олова, фиксируемого по РФА (рис. 8), который препятствует достижению полного замещения ионов лития на протоны в фазе Li_2SnO_3.

Дегидратация оксигидроксидов состава H_2MO_3 (M=Ti, Zr) происходит в интервале 170-200°C в одну стадию и сопровождается разрушением кристаллической структуры соединений с образованием соответствующих гидратированных диоксидов.

По данным ПМР широких линий при +30 и –150°C (рис. 9) образцов H_2MO_3 (M=Ti, Zr) протоны входят в состав структурных OH-групп. Узкий сигнал при комнатной температуре с относительной интенсивностью ≈3-5% следует отнести к сорбированным на поверхности кристаллитов молекулам воды. В H_2TiO_3 по данным анализа спектров ЯМР ^1H (MAS) (рис. 10) и КР (рис. 11) состав OH-групп неоднороден, что является отражением структуры исходного титаната лития: примерно четверть протонов имеют меньший химический сдвиг (δ), не образуют водородных связей и могут быть отнесены к позициям лития в слоях титан- кислородных октаэдров.

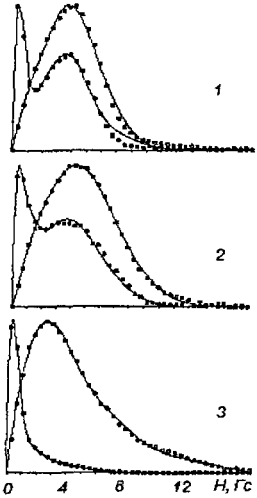


Рис. 9. Спектры ПМР при +30 (•) и –150°C (∘) образцов H_2TiO_3 (1), H_2ZrO_3 (2) и $Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$ (3)

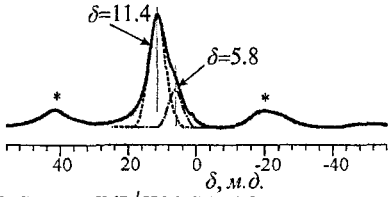


Рис. 10. Спектр ЯМР ^1H MAS H_2TiO_3 и его составляющие
** – боковые линии от вращения образца*

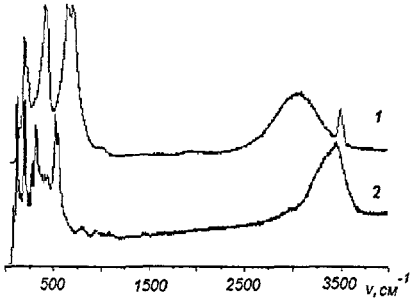


Рис. 11. Спектры КР H_2TiO_3 (1) и H_2ZrO_3 (2)

Остальная часть протонов расположена в межслоевом пространстве и по спектрам ЯМР и КР образует прочные водородные связи. Иная картина в H_2ZrO_3: при замещении двух позиций лития в структуре цирконата протоны оказываются равноценными и практически не участвуют в образовании водородных связей с ионами кислорода решетки, поэтому их удаление наблюдается при более высокой температуре (≈200°C) по сравнению с титановым аналогом (≈170°C). Продукт максимального замещения ионов лития на протоны в станнате лития $Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$ по данным анализа спектров ПМР содержит примерно равное количество новой протонированной фазы и фазы гидратированного диоксида, образовавшего за счет растворения станната и последующего осаждения.

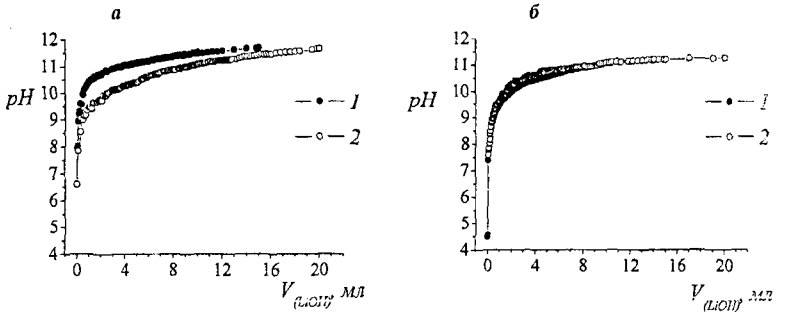


Рис. 12. Кривые титрования: 1- воды и 2 - образцов H_2TiO_3 (а), H_2ZrO_3 (б) раствором LiOH

Выполненные измерения кислотно-основной активности H_2TiO_3 путем потенциометрического титрования растворами литиевой и натриевой щелочей показали, что ионы Na^+, в отличие от Li^+ (рис. 12, а) не способны взаимодействовать с обменными протонными центрами образца. Титрование H_2ZrO_3 раствором LiOH (рис. 12, б) не приводит к замещению протонов на ионы лития, что свидетельствует об основном характере ОН-групп в соединении. На этом основании соединение H_2TiO_3 следует считать метатитановой кислотой, а соединение циркония – отнести к группе оксигидроксидов и записывать в виде $ZrO(OH)_2$.

Физико-химический анализ результатов кислотно-основного титрования проводился с учетом стерических ограничений [10] на основе сравнительного статистического анализа альтернативных моделей ионообменных процессов с участием протонов метатитановой кислоты Результаты моделирования сравнивали методом дисперсионного анализа, что позволило выявить наиболее достоверную модель обменного процесса. Согласно принятой модели (рис. 13) процесс протонного обмена происходит по двум уравнениям реакции:

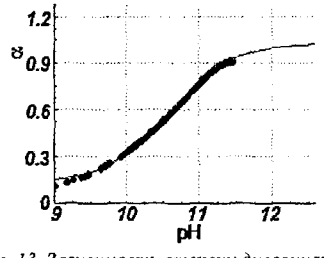


Рис. 13. Зависимость степени диссоциации (α) ОН-групп в H_2TiO_3 от pH раствора LiOH: точки – эксперимент; сплошная линия – расчет по модели двухстадийного обмена

$$(H)_s + Li^+ = (Li)_s + H^+ \qquad (2)$$

$$(H)_s + 0.5Li^+ = 0.5(Li, H)_s + 0.5H^+. \qquad (3)$$

Реакция (3) отражает факт стерической затрудненности ионного обмена на 2х-протонной обменной позиции, когда обмен возможен с участием только одного из двух протонов.

Параллельно с этим процессом развивается ионный обмен на протонах другого типа, для которых стерические затруднения отсутствуют и основным становится энергетический фактор обмена. Подобная модель наилучшим образом объясняет всю совокупность данных по кислотно-основному титрованию метатитановой кислоты растворами щелочей.

С целью определения изменений в электронном строении соединений Li_2MO_3 при замещении ионов лития на протоны проведены расчеты электронных характеристик соединений Li_2MO_3 и фаз $Li_{1.75}H_{0.25}MO_3$ (M=Ti, Sn, Zr) с использованием программы SIESTA. Для указанных структур при фиксированных (экспериментальных) размерах моноклинных ячеек Li_2MO_3 из 96 атомов определены равновесные позиции атомов, полные энергии и величины заселенностей связей, выполненных в приближении

Малликена (табл. 9). Для составов $Li_{1.75}H_{0.25}MO_3$ (M=Ti, Sn, Zr) рассчитаны также энергии формирования фаз $E_{форм}$ по формуле:

$$E_{форм.} = E^{tot}_{Li_{1.75}H_{0.25}MO_3} - 0.875E_{Li_2O} - 0.125E_{H_2O} - E_{MO_2}$$

где E_i^{tot} – полная энергия i-ой фазы ($Li_{1.75}H_{0.25}MO_3$, Li_2MO_3, H_2O, Li_2O, MO_2 , где M = Ti, Sn, Zr).

Сопоставление энергетических характеристик (E_i^{tot}) для составов с различными вариантами расположения протонов позволяет выявить различие между соединениями Li_2TiO_3 и Li_2SnO_3. Для титаната лития бóльший энергетический выигрыш наблюдается в случае обмена Li^+ на протон в позициях Li3, расположенных в Ti-O – слоях. Однако замещение Li3 возможно только после обмена на протоны ионов Li^+ в позициях Li1 и Li2 в межслоевом пространстве. Такая последовательность подтверждается результатами исследования КР и ЯМР ^{7}Li, как это показано выше. В Li_2SnO_3 наиболее энергетически выгодно замещение протонами ионов Li^+ в позициях Li1, а замещение в позициях Li2 и Li3 равновероятно. Обмен ионов лития на протоны в Li_2ZrO_3 по данным табл. 9 предпочтителен для позиций Li1, что согласуется с экспериментом ЯМР ^{7}Li.

Таблица 9

Величины заселенности связей (k) и энергии формирования фаз Li_2TiO_3 и $Li_{2-x}H_xTiO_3$

тип октаэдра	k×10^3 (e) в Li_2MO_3	k×10^3 (e) в $Li_{2-x}H_xMO_3$,		
		замещение Li1	замещение Li2	замещение Li3
Sn1 – O_6	146.3 -ср.	121	***14***– миним.	163
Sn2 – O_6	146.7-ср.	125	***15***– миним.	161
(Li, H) – O_6	99.2 –ср.	***239 и 95***	***247 и 74***	***293 и 2; 4***
E форм., эВ	**-1.07**	**-1.09**	**-1.05**	**-1.05**
Ti1 – O_6	229.8 -ср.	248 – ср.	225.7 – ср.	253.3 – ср.
Ti2 – O_6	228.3-ср.	253.5 – ср.	230.3 – ср.	252.3 – ср.
(Li, H) – O_6	99.2 –ср.	***21.2*** – ср.	***294 и 15; 14***	***292 и 10; 10***
E форм., эВ	**-1.22**	**-1.31**	**-1.31**	**-1.35**
Zr1 – O_6	240.2- ср.	248.7 – ср.	244.7 – ср.	–
Zr2 – O_6	240.2- ср.	241.3 – ср.	236.8 – ср.	–
(Li, H) – O_6	86.3 –ср.	***289 и 9***	***298 и 10***	–
E форм., эВ	**-1.62**	**-1.68**	**-1.64**	–

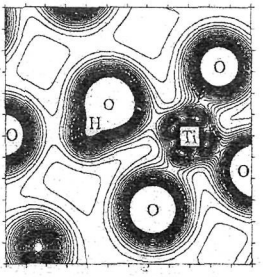


Рис. 14. Карта полной электронной плотности $Li_{1.75}H_{0.25}TiO_3$ при замещении в позиции Li(3) Разность между изолиниями равна 0.05 электрон/Å^3.

При замещении ионов лития в Li_2MO_3 на протоны происходит существенное перераспределение электронной плотности в кристаллической решетке соединений, которое зависит от типа металла M и кристаллографической позиции иона водорода. Во всех случаях кроме позиции H1 в Li_2TiO_3 наблюдается увеличение электронной плотности вдоль определенного направления H–O по сравнению с соответствующей связью Li–O, что свидетельствует об образовании гидроксильных групп OH. Карты полных и дифференциальных электронных плотностей наглядно демонстрируют этот факт (рис. 14). При замещении ионов лития на протоны в позиции Li1 Li_2TiO_3 наблюдается противоположный эффект – уменьшение в 3-4 раза величин заселенностей связей атомов водорода с ближайшими кислородными атомами. Следовательно, из трех возможных мест локализации только в позиции H1

протоны слабо связаны с кристаллической решеткой, что объясняет кислотный характер H_2TiO_3.

Особенностью $Li_{1.75}H_{0.25}SnO_3$ в отличие от соединений титана и циркония является существенное (примерно на порядок) уменьшение электронной плотности одной из связей Sn – O при замещении позиций Li2 протонами. Как было сказано выше, энергетически более выгодно замещение протонами позиций Li1, составляющих 50% мест локализации ионов Li^+, а расположение H^+ в позициях Li2 и Li3 равновероятно. На основании этого можно предположить, что в фазах $Li_{2-x}H_xSnO_3$ при степенях замещения x>1.5, когда начинается обмен ионов лития в позициях Li2, создаются предпосылки для гидролитического отщепления ионов Sn(IV). Это объясняет экспериментально установленный факт увеличения растворения протонированной фазы олова с ростом степени замещения протонами, что приводит к осаждению гидратированного диоксида. Таким образом, полученные величины заселенности связей находятся в хорошем согласии с физико-химическими характеристиками протонированных фаз на основе металлатов лития.

Изучение сорбционных свойств соединений H_2TiO_3, $ZrO(OH)_2$ и фазы состава $Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$ проводили в сравнении с гидратированными диоксидами $TiO_2 \cdot 0.7H_2O$, $SnO_2 \cdot 1.1H_2O$, ZrO_2 $2.2H_2O$. Сорбционные эксперименты проводили при pH=2 и 5 из модельных растворов, содержащих до 28 элементов – представителей основных подгрупп периодической таблицы. Из данных по сорбции определяли коэффициенты распределения элементов K_d (мл/г). Сопоставление величин коэффициентов распределения элементов при pH=2 и 5 позволило заключить, что сорбционная функция всех сорбентов в кислой среде (pH=2) подавлена, что свидетельствует о слабокислотном характере протонсодержащих групп. Поэтому основным механизмом сорбции катионов из водных сред является сорбционно-гидролитическое взаимодействие, а кристаллические оксигидроксиды H_2TiO_3, $ZrO(OH)_2$ обладают высокой активностью к сорбции многовалентных элементов в катионной и анионной форме.

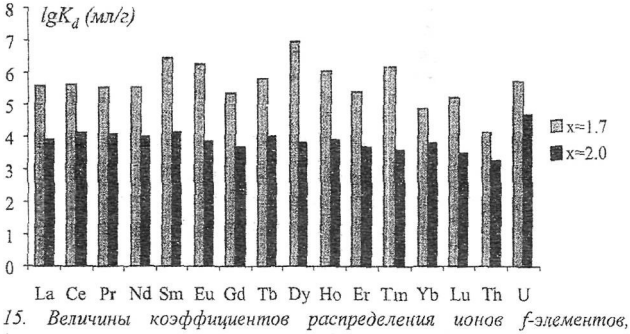


Рис. 15. Величины коэффициентов распределения ионов f-элементов, адсорбированных при pH=5 образцами $Li_{2-x}H_xTiO_3$ с x=1.7 и 2.0

Влияние количества OH-групп в кристаллических оксигидроксидах элементов IV группы на их сорбционные характеристики изучено на примере фаз $Li_{2-x}H_xTiO_3$ с величинами x=1.7 и 2.0 (рис. 15). Сравнение сорбционных свойств метатитановой кислоты (x=2) и образца $Li_{2-x}H_xTiO_3$ при x=1.7 показало, что величины K_d ионов f-элементов для продукта неполного замещения на 1-2 порядка выше по сравнению с метатитановой кислотой. Можно предположить, что в $Li_{2-x}H_xTiO_3$ дополнительными сорбционными центрами являются также ионообменные позиции лития. Сопоставление величин $\lg K_d$ уранил- иона для всех изученных сорбентов: ГДТ (4.5), ГДЦ (4.7), ГДО

(3.3), H_2TiO_3 (4.7), $ZrO(OH)_2$ (3.8), $Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$ (5.1), $Li_{0.3}H_{1.7}TiO_3$ (5.7) позволяет заключить, что соединение $Li_{0.3}H_{1.7}TiO_3$ является наиболее эффективным сорбентом ионных форм урана (VI).

С целью установления корреляций между сорбционными свойствами и дисперсностью образцов определены величины удельной поверхности ($S_{уд}$) изученных сорбентов. Данные по сорбции 17 наиболее представительных элементов приведены в табл. 10, из которых следует, что образец H_2TiO_3 с величиной $S_{уд}$=81.3 $м^2/г$ обладает высокой сорбционной активностью по отношению к многовалентным катионам, сравнимой с гидратированным диоксидом титана и образцом $Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$. При этом величина удельной поверхности образца H_2TiO_3 в 1.7 раза меньше, чем ГДТ.

При достижении дисперсности метатитановой кислоты такой же, как ГДТ, по экстраполяции сорбционных данных можно заключить, что такой образец будет обладать уникальными сорбционными характеристиками, превышающими достигнутые значения на 1-3 порядка величины для таких токсичных или радиоактивных элементов, как Tl, As, Te, Sr, Th и U. Это дает основания рекомендовать высокодисперсную метатитановую кислоту в качестве нового сорбента поливалентных ионов. Сорбционное преимущество метатитановой кислоты по сравнению с гидратированным диоксидом титана обусловлено кристаллическим строением H_2TiO_3, где каждый атом титана, как в объеме, так и на поверхности кристаллитов, содержит по две гидроксильные группы. Этот факт обусловливает эффективную сорбцию многозарядных катионов по механизму сорбционно-гидролитического осаждения. Следует также отметить, что образец $ZrO(OH)_2$, имеющий минимальные величины $S_{уд}$ (≈9 $м^2/г$) из всех изученных сорбентов, проявил сопоставимые величины сродства к сорбируемым группам ионов. Следовательно, перспективой дальнейшего улучшения сорбционных характеристик $ZrO(OH)_2$ должно быть увеличение дисперсности прекурсора Li_2ZrO_3.

Таблица 10

Коэффициенты распределения ($\lg K_d$) элементов при сорбции из водных растворов при pH=5 на оксигидроксидах титана и олова

Элемент	H_2TiO_3		$TiO_2 \cdot 0.7H_2O$	$Li_{0.2}H_{1.8}SnO_3$	$ZrO(OH)_2$
	$S_{уд}$=45.9 $м^2/г$	$S_{уд}$=81.3 $м^2/г$	$S_{уд}$=138.2 $м^2/г$	$S_{уд}$=51.5 $м^2/г$	$S_{уд}$=9.1$м^2/г$
Sr	1.1	3.2	2.8	2.6	2.4
Ba	2.9	3.6	3.2	3.6	3.5
Tl	2.6	4.2	4.3	4.1	–
Al	3.2	4.2	4.4	4.4	3.1
Ga	3.8	5.1	4.0	3.9	3.9
Fe	3.6	4.2	4.1	4.2	3.5
P	3.1	4.0	2.7	3.4	2.8
As	3.8	4.5	4.4	3.4	4.1
Sb	2.6	3.2	–	–	–
Te	2.7	3.8	4.3	–	–
Cr	1.8	2.0	–	2.6	3.8
Mo	2.1	3.3	–	–	–
Mn	2.9	3.3	3.2	3.2	3.1
La	4.4	4.8	5.0	5.5	3.5
Ce	4.7	5.0	5.1	5.7	3.8
Pr	4.8	5.1	5.3	5.7	3.9
Th	5.2	6.1	5.4	6.2	4.8
U	4.4	4.8	4.5	5.1	3.8

Таким образом соединения состава $MO(OH)_2$, или H_2MO_3, по строению и свойствам логично вписываются в ряд оксигидроксидных соединений элементов III-V групп, в которых по мере увеличения максимальной степени окисления металла растут константы диссоциации протонов кислородно-водородных групп. Кроме того, метатитановая кислота H_2TiO_3 является первым представителем гомологического ряда титановых кислот, где с ростом степени конденсации TiO_6-октаэдров увеличивается склонность к отщеплению протона и образованию ионов оксония, которые являются центрами катионного обмена.

Глава V посвящена **установлению состояния протонсодержащих групп в вольфрамовых гетерополисоединениях.** Как известно, нерастворимые соли гетерополикислот нашли применение в качестве ионообменников для извлечения различных катионов [11]. Целью исследования было установление влияния на состояние протонов устойчивости гетерополианионов (ГПА) и заряда внешнесферного катиона. В ряду вольфрамовых гетерополианионов $[Э^{x+}W_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ структуры Кеггина наименее устойчивыми являются комплексы с гетероатомами элементов IIIA группы. В работе изучены вольфрамоалюминаты, -галлаты и -индаты в виде солей Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и АТМ, большинство из которых синтезировано впервые (табл. 11). Для исследованной серии солей путем анализа спектров ПМР (рис. 16) показано, что все они являются кислыми солями, и установлено изменение гидратных форм протона в зависимости типа гетероатома и размера внешнесферного катиона (табл. 11). Следует отметить, что в изученных солях все гидраты протонов (оксониевые и диоксониевые группы) фиксируются только на спектрах ПМР при низкой температуре в условиях так называемой «жесткой решетки», когда практически отсутствуют тепловые движения атомов. В ИК-спектрах при комнатной температуре в солях отсутствуют полосы при ≈1700 $см^{-1}$, характеризующие валентные колебания O – H в ионах оксония и диоксония. В [12] высказано предположение, что в ГПА Кеггина часть протонов может локализоваться на кислородах мостиковых W – O – W связей. В этом прослеживается аналогия с «кислыми» протонами в составе M – O – M связей в гидратированных диоксидах Ti, Zr, Sn. Поэтому можно заключить, что в солевых формах гетерополикислот оксониевые группы в силу малой кислотности протонов являются неустойчивыми и разрушаются уже при комнатной температуре. С понижением температуры молекулы воды «вымораживаются» вблизи протона, что и позволяет наблюдать трехспиновые группировки H_3O на спектрах ПМР при низких температурах (-140÷-150°C).

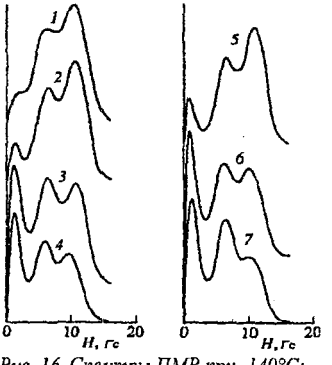


Рис. 16. Спектры ПМР при -140°C:
1- $Na_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$;
2- $Na_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 14H_2O$;
3- $Rb_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$;
4- $Cs_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$;
5- $Na_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$;
6- $Rb_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$;
7- $Cs_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$

Подвижность незамещенных протонов, определяемая степенью их гидратации, исследована методами ПМР и импедансной спектрометрии. Ход температурных зависимостей проводимости (σ) определяется наложением двух процессов – термостимулированным переносом катионов и дегидратацией соединений, уменьшающей подвижность протонов.

Таблица 11

Гидратный состав и температуры кристаллизации продуктов разложения солей 12-вольфрамовых гетерополикислот IIIA группы

Э	Состав солей	Установленные гидратные формы	$T_{экзоэф}$ °C
Ga	$Li_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 17H_2O$	$Li_4(H_5O_2)[GaW_{12}O_{40}]\cdot 15H_2O$; $Li_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 2H_2O$	470
	$Na_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 16H_2O$*	$Na_4(H_5O_2)[GaW_{12}O_{40}]\cdot 14H_2O$; $Na_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 2H_2O$	500
	$Na_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$	$Na_3(H_5O_2)_2[GaW_{12}O_{40}]\cdot 9H_2O$	500
	$K_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$	$K_4H_3O[GaW_{12}O_{40}]\cdot 12H_2O$	520
	$Rb_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 11H_2O$	$Rb_3(H_3O)_2[GaW_{12}O_{40}]\cdot 9H_2O$	540
	$Cs_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$	$Cs_3H(H_3O)[GaW_{12}O_{40}]\cdot 4H_2O$	570
Al	$Na_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 14H_2O$*	$Na_3(H_5O_2)_2[AlW_{12}O_{40}]\cdot 10H_2O$	425
	$K_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 14H_2O$	$K_3(H_5O_2)_2[AlW_{12}O_{40}]\cdot 10H_2O$	390
	$Rb_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$	$Rb_3(H_3O)_2[AlW_{12}O_{40}]\cdot 11H_2O$	385
	$Cs_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$*	$Cs_3(H_3O)_2[AlW_{12}O_{40}]\cdot 10H_2O$	372
	$ATM_5AlW_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$*	$ATM_5^{+}AlW_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$	
In	$Na_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$	$Na_3(H_5O_2)_2[InW_{12}O_{40}]\cdot 11H_2O$	345
	$K_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$	$K_3(H_5O_2)_2[InW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$	407
	$Rb_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$	$Rb_3(H_3O)_2[InW_{12}O_{40}]\cdot 9H_2O$	402
	$Cs_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$	$Cs_3(H_3O)_2[InW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$	360
	$ATM_5InW_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$*	$ATM_5^{+}InW_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$	

**ранее известны из литературных данных.*

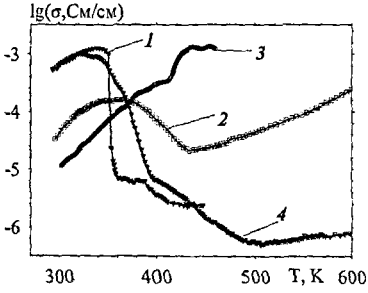
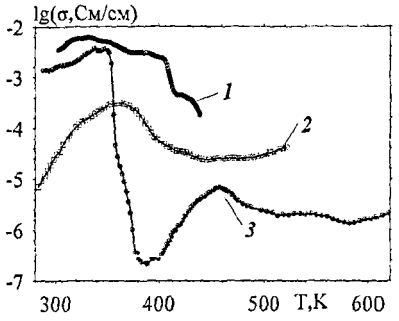


Рис. 17. Температурные зависимости проводимости вольфрамогаллатов:
1 - $Na_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 16H_2O$;
2 - $Na_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$;
3 - $Na_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 16H_2O$;
4 - $H_5GaW_{12}O_{40}\cdot 13H_2O$

На примере солей галлия показано (рис. 17), что чем больше размер щелочного катиона, тем меньше степень замещения кислых протонов и ниже гидратация кислых протонов. Наличие в натриевой соли ионов диоксония обеспечивает быстрый перенос протонов по системе водородных связей и высокие величины проводимости, сравнимые при комнатной температуре со значениями вольфрамогаллиевой кислоты. С другой стороны, для солей катионов малого радиуса – Na^+ и Li^+ – установлено наличие в координационном окружении катионов жестко связанной молекулярной воды вплоть до образования для четырехзамещенных солей индивидуальных дигидратов состава $Na(Li)_4HGaW_{12}O_{40}\cdot 2H_2O$. При повышении температуры эти молекулы также вовлекаются в перенос протонов, поэтому проводимость натриевых солей при 200°C на несколько порядков превышает проводимость кислоты.



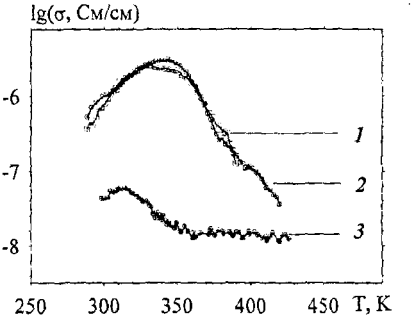


Рис. 18. Температурные зависимости проводимости: 1 - $Na_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$; 2 - $Na_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 14H_2O$; 3 - $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 23H_2O$

Рис. 19. Температурные зависимости проводимости: 1 - $Cs_3H_2GaW_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$; 2 - $Cs_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$; 3 - $Cs_3H_2AlW_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$

Те же закономерности наблюдаются и для солей гетерополивольфраматов алюминия и индия (рис. 18, 19), для которых в отличие от аналогов галлия характерно более высокое содержание гидратной воды в воздушно-сухих образцах. Можно заключить, что молекулы воды стабилизируют менее устойчивые, а, следовательно, и более искаженные анионы в рамках единой кристаллической решетки. В результате протоны в цезиевых солях с ГПА алюминия и индия гидратированы в большей степени, а их проводимость на порядок выше галлиевого аналога (табл. 11, рис. 19). Натриевая соль вольфрамоиндиевой кислоты состава $Na_3H_2InW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$ за счет координированных катионом молекул воды оказалась лучшим протонным проводником при повышенных температурах, чем даже вольфрамофосфорная кислота среднего гидратного состава $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 23H_2O$ (рис. 18).

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что в соединениях $M_3H_2[ЭW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$ (M=Na, Cs; Э=Al, Ga, In) в отличие от солей вольфрамофосфорной кислоты [13] натриевые формы имеют более высокие значения проводимости по сравнению с цезиевыми солями, что обусловлено более высокими степенями гидратации кислых протонов в соединениях состава $Na_3H_2[ЭW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$.

Исследование влияния степени окисления внешнесферного катиона на состояние протонов в гетерополисоединениях проведено на примере солей Ce(III) и (IV) 12-вольфрамофосфорной (ВФК) и 12-вольфрамокремниевой (ВКК) кислот. Воздушно-сухие соли, полученные взаимодействием металлического церия с растворами вольфрамовых гетерополикислот имеют состав $CePW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$ (I) и $CeHSiW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$ (II). Спектры ПМР соединений **I** и **II**, записанные при температуре -140°С, приведены на рис. 20. Уширение, асимметрия и сдвиг сигнала ПМР в исследованных образцах обусловлены наличием парамагнитных ионов Ce^{3+}.

Эти эффекты усиливаются после отжига образцов при 160°С. Линия ПМР является суперпозицией двух линий: от изолированных протонов и молекул воды, находящихся вблизи парамагнитного иона. Из сравнения спектров на рис. 20 следует, что связь молекул воды с кристаллической решеткой соединений неоднородна. Молекулы воды, дающие на спектрах ПМР симметричную дублетную линию с шириной 11.5-12.0 Гс, слабо связаны с кристаллической решеткой соединений и удаляются при отжиге до 140-160°С. Обнаруженную в образцах после отжига при 160°С молекулярную воду следует

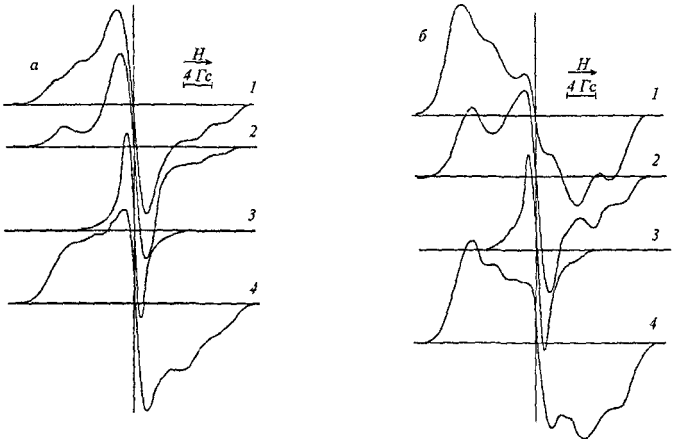


Рис. 20. Спектры ПМР при -140°С образцов $CePW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$ (а) и $CeHSiW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$ (б): 1 - воздушно-сухой образец, 2 - прокаленный при 160°С, 3 - прокаленный при 370°С, 4 - после регидратации

отнести к гидратной оболочке иона Ce^{3+}, полное разрушение которой по данным термического анализа происходит при температурах 360-385°С. На спектрах ПМР соединений **I** и **II** после отжига при 370°С наблюдаются главным образом линии от изолированных протонов, присутствие которых в кремнийсодержащем соединении объясняется наличием внешнесферного кислого протона. Поскольку соотношения Ce/Si и Ce/P близки к единице, вхождение Ce^{3+} в состав исследуемых соединений только в виде аквакомплекса $Ce(H_2O)_x^{3+}$ не позволяет объяснить наличие изолированных протонов в фосфорсодержащем соединении **I**. Можно заключить, что в процессе синтеза гидратированные ионы Ce^{3+} подвергаются частичному гидролизу и входят в состав соединений **I** и **II** в виде гидроксоаквакомплексов, образование которых характерно для лантаноидов [14]. Тогда состав соединений **I** и **II** можно соответственно выразить следующими формулами:

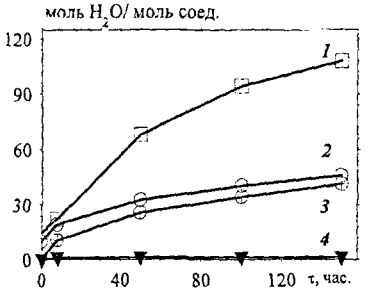
$$\textbf{(I)}\ CePW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O \rightarrow [Ce(OH)_x(H_2O)_y]H_x[PW_{12}O_{40}]\cdot(10\text{-}x\text{-}y)H_2O,$$

$$\textbf{(II)}\ CeHSiW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O \rightarrow [Ce(OH)_x(H_2O)_y]H_{1+x}[SiW_{12}O_{40}]\cdot(15\text{-}x\text{-}y)H_2O,\ \text{где } x=0\div 2\ ;\ y\leq 6\text{-}x.$$

Косвенным подтверждением такого написания служат результаты ПМР исследований регидратированных после прокалки при 370°С образцов (рис. 20, кривые *4*). Сопоставление центральной части спектров воздушно-сухих и регидратированных образцов свидетельствует, что для последних характерно, с одной стороны, увеличение относительного содержания изолированных протонов, а с другой – суперпозиция по меньшей мере двух линий от изолированных протонов в области ±1-4 Гс от центра спектра. Наблюдаемые изменения в спектрах ПМР можно объяснить дальнейшим локальным гидролизом гидроксоаквакомплексов Ce^{3+} в циклах де- и регидратации. Результатом является образование групп протонов с различным расстоянием и характером взаимодействия с решеткой, например $Ce(OH)^{2+}$, $Ce(OH)_2^{+}$, $H(H_2O)_n^{+}$. Нельзя исключить и образования димерных форм Ce^{3+}, на которые имеются указания в [14].

Данные рис. 21 свидетельствуют о значительной гидрофильности продуктов отжига соединений **I** и **II**, выявленной при адсорбции паров воды из влажного воздуха. Обратимость дегидратации полученных соединений одновременно с термической

абильностью явились предпосылками исследования их водоотнимающей способностив роцессах межмолекулярной конденсации органических многоатомных спиртов, еализующейся за счет меж- и внутримолекулярного отщепления воды Эффективность спользования прокаленных при 370°С соединений **I** и **II** в реакции конденсации тиленгликоля с 1,5-дигидрооктафторпентан-1-диолом и трансформации последнего в ω-идрооктафторпентаналь значительно превышает активность известных одоотнимающих веществ – $CaCl_2$ и Al_2O_3 (рис. 22). Это позволяет рекомендовать оединение $CeHSiW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$ в качестве катализатора реакций конденсации ногоатомных спиртов для получения фторсодержащих смазывающих материалов.



ис. 21. Адсорбция паров воды из воздуха с влажностью ≈99% прокаленными при 370°С соединениями:
1- $CeHSiW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$; 2 - $CePW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$; 3 - $CaCl_2$; 4 - Al_2O_3

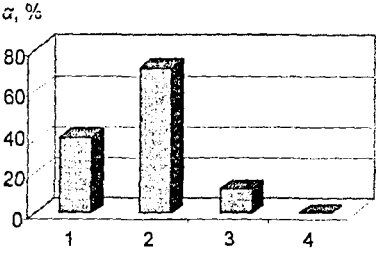


Рис.22. Эффективность (а) конденсации этиленгликоля с 1,5-дигидрооктафтор-пентан-1-диолом прокаленных при 370°С образцов:1– $CePW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$; 2– $CeHSiW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$; 3– $CaCl_2$; 4– Al_2O_3

Взаимодействие солей Ce(IV) с растворами гетерополикислот приводит к образованию билакунарных комплексов церия, состоящих из двух фрагментов ненасыщенного гетерополианиона Кеггина $(XW_{11}O_{39})_n^{-}$, которые выступают в роли тетрадентантных лигандов (рис. 23). Атом f-элемента при этом имеет координационное число 8 и находится в центре квадратной антипризмы, образованной атомами кислорода обоих лигандов. В работе изучены состояние протонных группировок и физико-химические свойства новых комплексов церия (IV) с фосфор- Lak(P), и с кремнийсодержащими -Lak(Si) вольфрамовыми лакунарными полианионами в виде солей щелочных металлов, аммония, органического основания, а также цериевой соли. Состав полученных соединений приведен в табл. 12.

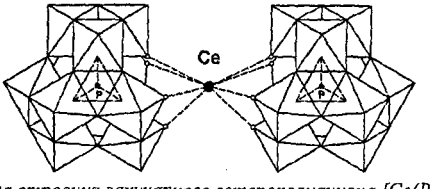


Рис. 23. Схема строения лакунарного гетерополианиона $[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$

Низкотемпературные спектры ПМР солей удовлетворительно описываются совокупностью сигналов от молекул воды и гидратированных протонов в виде H_3O^+ (рис. 24). Результаты расчета сигналов ПМР (табл. 13, где величины N_1, N_2, N_3 соответствуют числу группировок OH, H_2O, H_3O^+ на формульную единицу) свидетельствуют о том, что все исследованные соли являются кислыми, т.е. содержат

Таблица 12

Гидратный состав и устойчивость лакунарных гетерополикомплексов на основе Ce(IV)

№	Краткая форма	Гидратный состав	$T_{экзо}$, °C
1.	K-Lak(P)aq	$K_8(H_3O)_2[Ce(PW_{11}O_{39})_2]\cdot 12H_2O$	570
2.	K-Lak(Si)aq*	$K_8(H_3O)_4[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]\cdot 13H_2O$	610
3.	Cs-Lak(P)aq	$Cs_7(H_3O)_3[Ce(PW_{11}O_{39})_2]\cdot 9H_2O$	610
4.	Cs-Lak(Si)aq	$Cs_7(H_3O)_5[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]\cdot 13H_2O$	610
5.	Ce-Lak(P)aq	$Ce(OH)_2(H_3O)_8[Ce(PW_{11}O_{39})_2]\cdot 18H_2O$	570
6.	NH_4-Lak(P)aq	$(NH_4)_{10}[Ce(PW_{11}O_{39})_2]\cdot 12H_2O$	380
7.	NH_4-Lak(Si)aq	$(NH_4)_{12}[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]\cdot 7H_2O$	380
8.	ATM-Lak(P)*	$[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N]_{10}[Ce(PW_uO_{39})_2]$	430
9.	ATM-Lak(Si)*	$[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N]_{12}[Ce(SiW_nO_{39})_2]$	430

**ранее известны из литературных данных.*

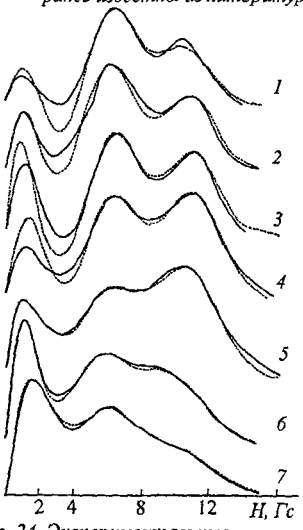


Рис. 24. Экспериментальные (сплошная линия) и рассчитанные (пунктир) спектры ПМР при -140°C гетерополикомплексов Ce(IV): 1 – K-Lak(P); 2 – Cs-Lak(P); 3 – K-Lak(Si); 4 –Cs-Lak(Si); 5 – Ce-Lak(P); 6 – Ce–Lak(P), прокален при 170°C; 7 – $CeO_2\cdot 2H_2O$

незамещенные внешнесферные протоны, образующие с молекулами воды ионы H_3O^+.Как и следовало ожидать, ввиду различия ионных радиусов степень замещения кислых протонов в солях калия выше, чем в солях цезия, однако количество щелочных катионов не меняется при переходе от аниона $[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ к $[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$. Более сложной по гидратному составу является соль Ce-Lak(P). Как видно из спектров ПМР, доля гидратированных протонов значительно выше, чем в солях Cs^+ и K^+. Поскольку при синтезе было заложено соотношение $H_3PW_{12}O_{40}$:Ce = 1:1, а по данным ИК-спектров, синтезированный ГПА является бидентантным, следует заключить, что на каждый анион $[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ приходится один внешнесферный катион Ce(IV). С другой стороны, анализ спектров ПМР свидетельствует, что количество групп H_3O^+ в расчете на гетерополианион равняется десяти. Чтобы совместить эти результаты, необходимо сделать ряд предположений. Во-первых, ион Ce(IV) может входить в состав соли в виде гидроксокомплекса, поскольку согласно [14] четырехзарядный церий в водном растворе даже в кислых средах образует гидроксоионы $CeOH^{3+}$ и $Ce(OH)_2^{2+}$. Во-вторых, протоны OH-групп в $Ce(OH)_x^{4-x}$ могут обладать кислотными свойствами, т.е. образовывать с молекулами воды группировки H_3O^+. В пользу такого предположения свидетельствует сигнал ПМР воздушно-сухого образца гидратированного диоксида церия $CeO_2\cdot 2H_2O$ (рис. 24): согласно расчету спектра ПМР состав протонсодержащих групп можно выразить в виде $CeO_{1.5}OH\cdot 1.5H_2O$, причем примерно 25% OH-групп образуют трехспиновые группировки типа H_3O^+. Таким образом, состав билакунарной соли церия можно представить в общем виде $Ce(OH)_x(H_3O)_{6+x}[Ce(PW_{11}O_{39})_2]\cdot nH_2O$, где x изменяется в интервале от 0 до 3; для воздушно-сухого образца значение x близко к 2, а n =18.

астичное обезвоживание соли церия, проведенное в течение часа при 170°С (табл. 13), оказало уменьшение количества молекулярной воды и числа групп H_3O^+, а также озникновение относительно изолированных протонов. Таким образом, в процессе егидратации происходит частичная конденсация между ОН-группами в дроксокомплексах церия и гидратированными кислыми протонами.

Таблица 13

Данные ПМР-спектров, величины адсорбции циклогексиламина (*a*) и эффективности кислотного катализа (α) для гетерополикомплексов церия(IV)

Соединение	n*	N_1	N_2	N_3	*a**	α, $ч^{-1}$
K-Lak(P)aq	15.0	–	11.6 ±0.4	2.3 ± 0.3	40.0	0.29
K-Lak(Si)aq	19.0	–	13.5 ±0.6	3.6 ±0.4	27.0	0.19
Cs-Lak(P)aq	13.5	–	9.4 ± 0.4	2.7 ±0.3	43.0	0.35
Cs-Lak(Si)aq	20.5	–	12.5 ± 0.4	5.3 ± 0.3	31.0	0.23
Ce-Lak(P)aq	31.0	–	15.8 ±0.6	10.1 ±0.4	57.5	0.46
Ce-Lak(P)aq прокал.,170° С	21.5	1.7 ±0.4	13.5 + 0.4	4.7 ±0.3	–	–

* *n – общее количество протонов, выраженное в молях H_2O на брутто-формулу; a – моль циклогексиламина на моль сорбента.*

Исследование каталитических свойств синтезированных билакунарных етерополисолей свидетельствует об их высокой эффективности. Это связано с очетанием таких свойств, как высокая кислотность, термостабильность, наличие в их оставе ионов церия, способных изменять степень окисления. Величина адсорбции (*a*) иклогексиламина из водного раствора, являющаяся количественной характеристикой ислотных свойств полученных ГПС, коррелирует с числом группировок H_3O^+ на ормульную единицу в рядах солей с соответствующими ГПА (табл. 13). Более низкие начения *a* для солей с Lak(Si) по сравнению с Lak(P) обусловлены, очевидно, большим арядом аниона $[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ и, следовательно, меньшим кислотным характером нешнесферных протонов, чем у соединений с анионом $[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$.

Исследованные гетерополикомплексы церия(IV) проявили высокую каталитическую ивность в реакции перкислотного окисления 2-метилнафталина над уксусной ислотой, конечным продуктом которой является витамин K_3 (табл. 13). Значения еличин эффективности кислотного катализа α зависят от типа лакунарного аниона фосфорсодержащие соли более активны по сравнению с кремнийсодержащими) и аходятся в соответствии с количеством гидратированных протонов в составе соли.

Гетерополисоединения с катионами переходных элементов во внешней сфере бладают низкой растворимостью, что создает предпосылки для их использования в ачестве селективных ионообменников и электродных материалов. В работе проведено следование физико-химических, в том числе ионообменных, характеристик нового оединения – гексавольфрамоникелата(II) никеля (II) состава $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 8H_2O$ со труктурой Андерсона. Ионные формы при растворении соединения можно выразить в иде реакции:

$$Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] = 3Ni^{2+} + W_6O_{20}(OH)_3^{7-} + H^+ + H_2O, \qquad (4)$$

де состав гетерополикомплекса $W_6O_{20}(OH)_3^{7-}$ взят из [15].

Свойства электрода относительно ионов никеля (II) изучали в среде, близкой к ейтральной (pH≈5.0) при ионной силе μ=0.1. Установлено, что зависимость потенциала лектрода от логарифма концентрации никеля прямолинейна в диапазоне концентраций

10^{-1}-10^{-5} моль/л (рис. 25, *а*). Угловой коэффициент электродной функции равен (27.1±0,6) мВ/pNi(II). Показано, что потенциометрическому определению Ni(II) не мешают ионы-конкуренты (М) в количестве менее чем 10^{-3} моль/л для М = Mn^{2+}; Co^{2+}; Cu^{2+}; Fe^{2+}; Fe^{3+} и менее чем 10^{-4} моль/л для М = Na^{+} и K^{+}.

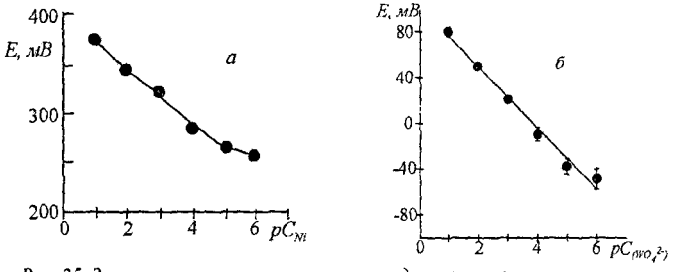


Рис. 25. Зависимости потенциалов электродов на основе $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}].8H_2O$ от концентрации ионов Ni^{2+} (а) и WO_4^{2-} (б)

Таблица 14

Коэффициенты селективности вольфрамат-селективного электрода

Посторонний анион					
Cl^-	NO_3^-	MoO_4^{2-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-	F^-
$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-4}$

Электрод на основе гексавольфрамоникелата(II) никеля (II) испытан также на селективные свойства по отношению к вольфрамат-ионам. Зависимость потенциала электрода от состава исследуемого раствора Na_2WO_4 изучали в диапазоне концентраций 10^{-1}-10^{-6} моль/л при переменной ионной силе (рис. 25, *б*). Избирательность электродов оценивали графическим методом по измерению ЭДС ячейки в растворе, содержащем постоянную концентрацию постороннего иона и переменную концентрацию вольфрамат-ионов. Результаты определения коэффициентов селективности приведены в табл. 14.

Таким образом, в результате исследования гетерополисоединений установлены причины возникновения слабокислых протонов в производных гетерополикомплексов: незамещенные протоны кислоты; гидролиз внешнесферного катиона; гидролиз гетерополианиона, глубина которого может приводить к образованию лакунарных соединений, либо к возникновению специфических электродных свойств, таких как селективность по отношению к вольфрамат-иону.

В **главе VI** представлены результаты исследования строения и сорбционных свойств **цианоферратов(II),(III) двухвалентных металлов (Sn, Pb, Zn)**, структурообразующие комплексы которых в отличие от гетерополисоединений не содержат атомов кислорода.

Осаждением из водных растворов цианоферратов(II),(III) калия были выделены и идентифицированы шесть цианоферратов свинца и олова, состав и структурные характеристики которых установлены впервые. Наибольшие трудности в получении и идентификации представляли кристаллогидратные фазы, температурный интервал устойчивости которых не превышает 100°С. Наименее термически стабильным оказалось соединение $Sn_2Fe(CN)_6{\cdot}4H_2O$: оно кристаллизуются из растворов лишь при пониженных температурах, близких к 0°С. При хранении на воздухе 4-х водный гидрат подвержен самопроизвольной дегидратации: переход $Sn_2Fe(CN)_6{\cdot}4H_2O$ →

$Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ наблюдается уже при комнатной температуре. Кристаллогидраты олова $Sn_2Fe^{II}(CN)_6 \cdot nH_2O$ со значениями n = 3 и 4 имеют одинаковые параметры решетки. Это свидетельствует о том, что часть молекул воды находится в пустотах кристаллической структуры и имеет цеолитный характер.

На спектрах ИК кристаллогидратов ЦФ олова (рис. 26) в области валентных колебаний связей O–H наблюдаются две полосы: узкая линия при 3590-3630 $см^{-1}$ от свободных (цеолитных) молекул воды и широкая линия в области 3200-3500 $см^{-1}$, отнесенная к связанным с решеткой молекулам H_2O. Различие между двумя кристаллогидратами обнаруживается только по спектрам КР (рис. 27), где при переходе от соединения с n = 4 к образцу с n = 3 наблюдается сдвиг полосы валентных колебаний связей –C≡N в область меньших частот, при этом симметрия иона $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ не изменяется. Обычно при синтезе образуется смесь двух кристаллогидратных фаз и средняя величина n варьируется в пределах 3.3÷3.8. Из данных рентгенографического анализа определены параметры элементарных ячеек кристаллической структуры кристаллогидратов цианоферратов(II) свинца и олова:

Соединение	*Тип структуры*
$Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 3\text{-}4H_2O$	Ромбоэдрический, a = 7.3495 Å, c = 22.8546 Å R-3 (148, Z =3)
$Pb_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$	Моноклинный, a = 10.9805 Å, b = 7.6213 Å, c = 8.5702 Å P21/m (11, Z=2) β= 98.863°

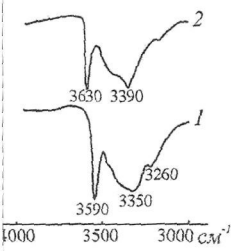


Рис. 26. Спектры ИК: $Pb_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ (1); $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 3.3H_2O$ (2)

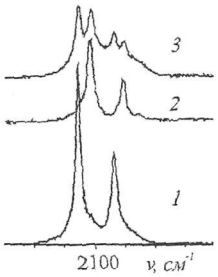


Рис. 27. Спектры КР: $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot nH_2O$ при n=3(1);4(2) и 3.3(3)

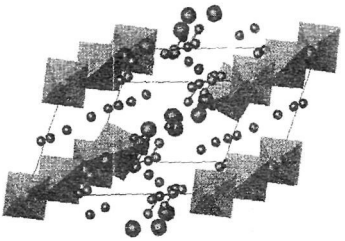


Рис. 28. Кристаллическая структура $Pb_2[Fe(CN)_6] \cdot NO_3 \cdot 5,5H_2O$

Среди кристаллогидратных фаз цианоферратов(III) в настоящей работе впервые получена двойная соль состава $Pb_2[Fe(CN)_6] \cdot NO_3 \cdot 5.5H_2O$, выделяющаяся из растворов в виде игольчатых монокристаллов. Особенностью соединения является наличие двух типов анионов в кристаллической решетке соединения. Рентгеноструктурным анализом монокристалла установлено, что соединение относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 7.2582(6), b = 21.838(3), c = 11.612(1) Å, β = 107.91(1)°, V = 1751.4(3) $Å^3$, Z = 4, $d_{выч}$ = 2.986 г/$см^3$, пр. гр. $P2_1/m$. Структура соединения каркасная, основные элементы – комплексные анионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$, катионы Pb^{2+}, анионы NO_3^- и молекулы кристаллизационной воды (рис. 28). Имеются две кристаллографически независимых позиции атомов железа в центре октаэдров цианогрупп, три позиции атомов свинца. В координационное окружение каждого атома свинца входят в различных соотношениях атомы азота цианогрупп, атомы кислорода NO_3-групп и молекулы кристаллизационной воды.

Исследование процесса термолиза показало, что смешанный по анионам цианоферрат(III) свинца(II) существует только в гидратной форме. Фактором устойчивости кристаллической решетки является молекулярная вода, которая через мостиковые (Pb– O(w)–Pb) и водородные связи соединяет структурные фрагменты соединения. Вследствие довольно больших расстояний (2.75÷2.96 Å) между атомами кислорода энергия водородных связей незначительна и кристаллическая решетка $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ устойчива только до температур 110°C. При разложении кристаллогидрата $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ на кривой ДТА наблюдаются два эндоэффекта при 100-225 и 225-290°C и экзоэффект при 375-380°C. Все они сопровождаются потерей массы с выделением H_2O, NO_2 и частичным разложением цианоферратных комплексов. На первом этапе удаляются примерно четыре молекулы воды, на втором – одна, остальные молекулы воды удаляются одновременно с выделением NO_2 до 290°C. По рентгенограммам установлено, что по окончании первого этапа дегидратации происходит переход исходного моноклинного соединения $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ в промежуточный продукт термолиза состава $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 1.5H_2O$, который является малоустойчивым и разлагается уже после отжига при 110°C. С дальнейшим повышением температуры усиливаются рефлексы продуктов разложения кристаллогидрата – безводного $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ с тригональной структурой и кубического $Pb(NO_3)_2$.

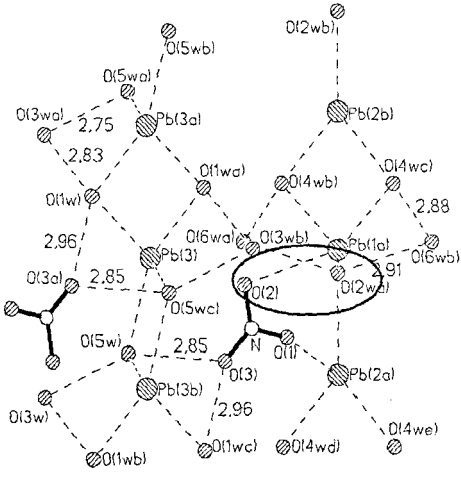


Рис. 29. Координационное окружение атомов свинца в структуре $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5,5H_2O$. Выделенный фрагмент – наиболее вероятное место внутримолекулярного гидролиза при дегидратации.

Из анализа межатомных расстояний в структуре исходного кристаллогидрата и данных колебательной спектроскопии и ЯМР продуктов термолиза предложена следующая схема разложения соединения $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ (рис. 29). Четырьмя молекулами H_2O, удаляющимися на первом этапе, являются молекулы O(1w) и O(5w), координированные атомами Pb(3) на относительно больших расстояниях Pb–O 2.72 ÷ 2.88 Å, а также молекулы O(3w) и O(6w), удерживающиеся в структуре за счет водородных связей с другими молекулами воды. На этом этапе менее вероятно удаление молекул воды из позиций O(4w) и O(2w), поскольку они расположены вблизи иона Pb(1) на существенно меньших расстояниях: 2.66 и 2.67 Å соответственно. Число таких молекул на формульную единицу соответствует составу $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 1.5H_2O$. Возникновение OH-групп при дальнейшей дегидратации объясняется процессом внутреннего гидролиза, когда наиболее «растянутая» в результате сильной координации молекула воды распадается на OH-группу с образованием связи Pb–OH и «кислый» протон, который вероятнее всего мигрирует к ближайшему атому кислорода нитратной группы. Поскольку длина мостика Pb1–O(2w)–Pb2 минимальна по сравнению с аналогичными фрагментами Pb1–O(4w)–Pb2, Pb3–O(1w)–Pb3 и Pb3–O(5w)–Pb3 (рис. 29),

можно ожидать, что именно вода в позициях O(2w) подвержена диссоциации. Указанный процесс является причиной перехода кристаллической решетки гидрата $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 1.5H_2O$ в структуру безводного цианоферрата $Pb_{1.5}[Fe(CN)_6]$ с выделением избытка свинца в виде нитрата. Доказательством правильности предложенного механизма термолиза $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ является скачок проводимости образца более чем на два порядка величины (рис. 30) при температуре ≈150°C, обусловленный образованием подвижных кислых протонов в результате внутримолекулярного гидролиза молекул воды.

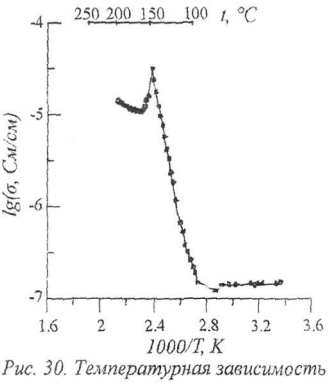


Рис. 30. Температурная зависимость проводимости образца $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$

На основе комбинированных рентгено- и нейтронографических исследований проведен структурный анализ безводных цианоферратов(II),(III) свинца и олова (табл. 15), фрагмент тригональной ячейки которых показан на рис. 31.

Таблица 15

Параметры элементарных ячеек безводных цианоферратов(II),(III) свинца и олова, Пр.гр. P-3 (147, Z = 1); длины связей (L) и заселенность (Q) связей M-N

Соединение	*a*, Å	*c*, Å	L(M-N1), Å	L(M-N2), Å	Q(M-N1), e	Q(M-N2), e	$T_{разл}$, °C
$Pb_2Fe(CN)_6$	7.1346(1)	5.4531(2)	2.429	2.901	0.258	0.018	320
$Sn_2Fe(CN)_6$	7.1805(1)	5.3639(1)	2.217	3.183	0.363	0.000	280
$Pb_{1.5}Fe(CN)_6$	7.1879	5.5092Å	2.442	2.911	0.264	0.042	360

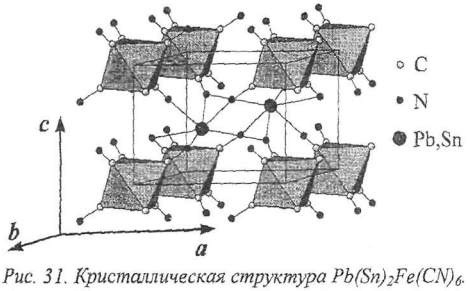


Рис. 31. Кристаллическая структура $Pb(Sn)_2Fe(CN)_6$. Атомы Fe размещены внутри октаэдров

В структуре $Pb_2Fe(CN)_6$ и $Sn_2Fe(CN)_6$ три ближайших атома азота из одного слоя и три ближайших атома азота из другого слоя образуют октаэдр с сильным искажением вследствие большой разницы расстояний N–N: 3.165 и 4.947 Å в $Pb_2Fe(CN)_6$ и 2.970 и 5.419 Å в $Sn_2Fe(CN)_6$. Атомы Pb и Sn находятся внутри октаэдра ближе к наибольшей грани. Расстояние от этой грани до атома Pb составляет ~0.50Å и ~0.57Å – до атома Sn. Межатомные расстояния Pb(Sn)–N можно разделить на два типа: длинные связи отвечают за межслоевое связывание, короткие – за связи внутри слоя. Таким образом, координационное число для ионов свинца (олова) по отношению к атомам азота может быть представлено как 3+3. В отличие от цианоферратов(II) олова и свинца в катионной подрешетке $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ четвертая часть позиций свинца оказывается незанятой вследствие понижения заряда цианоферратного комплекса. С помощью квантово-химических расчетов показано, что заселенность наиболее длинных связей Pb(Sn)–N определяет термическую устойчивость соединений (табл. 15).

Все изученные кристаллогидраты цианоферратов(II),(III) Sn и Pb при нагревании температур ≈100°C теряют структурные молекулы воды и превращаются в фаз $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$, $Pb_2Fe(CN)_6 \cdot (0.2\text{-}0.3)H_2O$, $Pb_{1,5}Fe(CN)_6$ с тригональным типо кристаллической решетки. Как показал анализ спектров ПМР (рис. 32) поверхно кристаллитов тригональных цианоферратов(II) свинца и олова содержит молекуляр воду и протонные группировки типа OH^-, H_3O^+, образовавшиеся в результате гидроли поверхностных цианоферратных(II) комплексов по реакции:

$$M_2Fe(CN)_6 + H_2O \rightarrow M(MOH)HFe(CN)_6 + H_2O \rightarrow M(MOH)(H_3O)Fe(CN)_6, \quad ($$

так как соответствующая кислота $H_4Fe(CN)_6$ г последней константе диссоциации является слабой

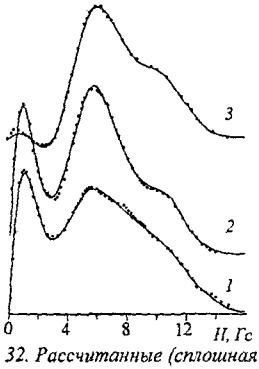


Рис. 32. Рассчитанные (сплошная линия) и экспериментальные (точки) линии ПМР при –140°C цианоферратов олова:
1 - $H_{2x}Sn_{2-x}Fe(CN)_6 \cdot nH_2O$;
2 - $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$;
3 - $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 3.3H_2O$

Цианоферратные комплексы в $Pb_{1,5}Fe(CN)_6$, соли более сильной трехосновной кислоты, подвержены гидролитическим реакциям. Глуби процесса гидролиза и количество ионообменн протонсодержащих групп определяется размерам внешнесферного катиона, поэтому для $Sn_2Fe(CN)_6$ кислых средах возможно получение водородны форм состава $H_{2x}Sn_{2-x}Fe(CN)_6 \cdot nH_2O$ (x=0.2) за сч обмена поверхностных гидролизованных ионо $(SnOH)^+$ на ионы водорода.

В соответствии с установленным составо протонсодержащих групп исследование кислотн основных свойств водородных фор цианоферрата(II) олова, проведенное методо ионообменной сорбции следовых количес хлорида стронция, показало присутствие в твердо фазе до трех типов обменных груп различающихся константой кислотно диссоциации. Долевой состав протонных группировок вычисляли на основе данных п распределению микроколичеств стронция между обменными позициям цианоферрата(II) в зависимости от pH, используя известное подобие меж термодинамикой гетеро- и гомогенного протолиза слабых кислот. Было принято, чт полная обменная емкость водородной формы (Г) характеризуется тремя типам обменных центров в виде соотношения

$$\Gamma = [\overline{H1}] + [\overline{H2}] + [\overline{C}], \quad ($$

где $[\overline{H1}]$, $[\overline{H2}]$ и $[\overline{C}]$ – концентрации кислотных центров первого и второго типа в фаз труднорастворимого цианоферрата, а также концентрация позиций, занятых катионом соответствии с уравнениями реакций гетерогенного протонирования:

$$\overline{H2} + H^+ = \overline{H1},\ k1 = \frac{[\overline{H1}]}{[\overline{H2}][H]}; \quad (7) \qquad \overline{C} + H^+ = \overline{H2} + C^+,\ k2 = \frac{[\overline{H2}][C]}{[\overline{C}][H]}. \quad (8$$

Здесь $k1$, $k2$ – концентрационные константы протонирования по реакциям (*7*) и (*8* Считая кислотно-основные взаимодействия фаз раствора и цианоферрата(II) олов обратимыми гетерогенными процессами, можно следующим образом выразит коэффициент распределения стронция (K_d) через параметры состава раствора:

$$2\overline{H1^+} + Sr^{2+} = \overline{Sr^{2+}} + 2H^+,\ K1 = \frac{[\overline{Sr}][H]^2}{[\overline{H1}][Sr]} \quad (9) \qquad 2\overline{H2^+} + Sr^{2+} = \overline{Sr^{2+}} + 2H^+,\ K2 = \frac{[\overline{Sr}][H]^2}{[\overline{H2}][Sr]} \quad (10)$$

$$2\overline{C^+} + Sr^{2+} = \overline{Sr^{2+}} + 2C^+,\ K3 = \frac{[\overline{Sr}][C]^2}{[\overline{C}][Sr]} \qquad (11)$$

$$\phi(1) = \frac{[\overline{H1}]}{[\overline{H1}]+[\overline{H2}]+[\overline{C}]},\ \phi(2) = \frac{[\overline{H2}]}{[\overline{H1}]+[\overline{H2}]+[\overline{C}]},\ \phi(3) = \frac{[\overline{C}]}{[\overline{H1}]+[\overline{H2}]+[\overline{C}]} \qquad (12)$$

$$K_d = \frac{\sum_{i=1,..3}[\overline{Sr}]}{\sum_{i=1,..3}[Sr]} = \frac{K1[\overline{H1}]^2}{[H]^2} + \frac{K2[\overline{H2}]^2}{[H]^2} + \frac{K3[\overline{C}]^2}{[C]^2} \qquad (13)$$

$$\text{и } K_d = \frac{\sum_{i=1,..3}[\overline{Sr}]}{\sum_{i=1,..3}[Sr]} = \frac{K1\Gamma^2\phi(1)^2}{[H]^2} + \frac{K2\Gamma^2\phi(2)^2}{[H]^2} + \frac{K3\Gamma^2\phi(3)^2}{[C]^2}. \qquad (14)$$

роверка модели (*14*) в более удобной для регрессионного анализа форме огарифмической зависимости

$$\lg K_d = \lg(a^2 10^{-2pH} + d^2 10^{-pH}) - 2\lg(10^{-2pH} + b^2 10^{-pH} + c^2) \qquad (15)$$

показала ее высокую точность при описании экспериментальных данных по сорбции микроколичеств стронция (рис. 33).

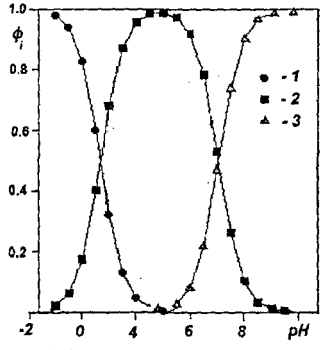


Рис. 33. Изменение с pH мольной доли $\phi(i)$ обменных центров образца $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$ по данным модели (9-12): 1 – сильнокислотный центр; 2 – слабокислотный центр; 3 – катион-обменный центр

Таким образом, одновременное присутствие нескольких видов протонных групп в цианоферратах(II) *p*-элементов обеспечивает своеобразное сочетание кислотно-основных, ионнообменных свойств и протонной проводимости, составляющей при комнатной температуре величину 10^{-5}-10^{-6} См·см$^{-1}$. Однако, при изучении сорбции хлоридов Li, Cs, Ca, Sr, La, Y, Ni, Co и Cu цианоферратом олова составов $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 3.3H_2O$ и $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$ установлено, что перераспределение катионов между хлоридным раствором и цианоферратной фазой не является только ионообменным процессом, а определяется преимущественно скомпенсированной адсорбцией катионов и хлорид-ионов (молекулярной сорбцией).

Для таких элементов, как Cs, Ca, Li, Sr, орбционная емкость, определявшаяся по убыли содержания элемента в растворе, казалась необычно высокой (более 20 ммоль/г) по сравнению с теоретически озможной обменной емкостью (2.1-2.3 ммоль/г) в случае полного замещения атомов Sn. олекулярная сорбция развивается в области двойного электрического слоя и опровождается взаимодействием катионов и анионов как с поверхностью сорбента, так между собой. Учет такого взаимодействия проведен на основе модели Фаулера-уггенгейма и дает выражение для концентрации сорбированного элемента в твердой азе (c_s, ммоль/г) и равновесном растворе (c_l, моль/л):

$$c_l = \frac{a_0 c_s}{(a_1 - c_s)} \exp(-a_2 c_s), \qquad (16)$$

котором $1/a_0 = b_0 exp(E/RT) = K_d/G_0$, G_0 - полная сорбционная емкость (ммоль/г), $a_1 =$ $_0$, $a_2 = z\omega/(2G_0RT)$, b_0 - частотный множитель, z- координационное число заимодействующих молекул, ω - энергия парного взаимодействия между орбированными ионами в единицах RT. Уравнение (*16*) использовано для

количественного описания молекулярной сорбции на цианоферрате олова (рис. 34). Найденные методом наименьших квадратов (МНК) величины коэффициентов a_0-a_2 позволили вычислить значения емкости G_0 (табл. 16).

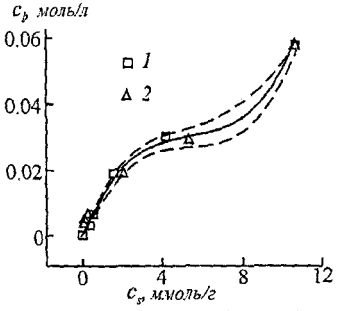


Рис. 34. Изотерма сорбции $SrCl_2$ на образце $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 3.3H_2O$ из раствора HCl (1) и среды H_2O (2) в координатах уравнения (11). Пунктир – интервалы расчетной кривой для 95%-ной доверительной вероятности

Таблица 16

Параметры уравнения (*16*) по результатам сорбции на образцах $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot nH_2O$

MCl_z	G_0, ммоль/г	
	n=3.3	n=0.5
CsCl	2.36 ± 0.01	3.16 ± 0.05
$SrCl_2$	0.28 ± 0.01	12.2 ± 0.4
$CaCl_2$	100 ± 60	27.5 ± 10.5
$CuCl_2$	1.3 ± 0.7	–
LiCl	–	39.24 ± 0.28

Анализ показал, что соотношение (*16*) выполняется для всех рассмотренных систем и не зависит от фазового состава цианоферратов олова. Дополнительное (сверх энергии хемосорбции по Лэнгмюру) взаимодействие между адсорбированными катион-анионными парами контролируется условием $z\omega$ = const, препятствуя протеканию ионного обмена. Отмеченное условие выражается в том, что с ростом энергии парного взаимодействия ω уменьшается число z взаимодействующих частиц. С учетом данных ПМР можно связать этот эффект с участием поверхностных OH_n - групп. Среди испытанных хлоридов (табл. 16) максимальная сорбционная емкость наблюдалась для хлорида лития, а минимальная – для хлорида цезия. Отметим, что в литературе для цианоферратов с кубической канальной структурой приводится обратная тенденция [16]. Поэтому на следующем этапе более детально изучена сорбция LiCl на цианоферратах различного состава и структуры (табл. 17).

Таблица 17

Состав образцов $Sn_2(Pb_2, Pb_{1.5})Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot nH_2O$

$[LiCl]_{р-р}$, моль/л	x	n	x	n	x	n
	$Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$		**$Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$**		**$Pb_2Fe(CN)_6 \cdot 0.2H_2O$**	
0.3	0.07	2.5	0.2	1.71	0.03	1.13
0.6	0.20	3.39	0.26	2.60	0.09	1.14
0.9	0.43	3.40	0.44	3.82	0.13	1.62
1.1	0.84	3.52	0.71	4.74	0.29	2.59
1.4	1.19	4.9	0.75	7.62	0.44	2.70
1.7	2,54	6.52	0.96	10.8	0.52	3.05
	$Pb_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$				**$Pb_{1.5}Fe(CN)_6$**	
1.4	0.37	1.33			0.48	2.77

Рентгенографические исследования установили, что кристаллическая структура безводных цианоферратных фаз свинца и олова после сорбции не меняется, следовательно, молекулярная сорбция LiCl происходит на поверхности кристаллитов. Сорбция хлорида на кристаллогидратах приводит к их дегидратации и переходу к безводным фазам.

Спектры ПМР показали, что цианоферраты при выдержке в водно-солевых растворах двергаются дополнительному гидролизу, что сопровождается ростом числа движных кислых протонов. Линии ПМР продуктов сорбции являются совокупностью гналов от протонов исходной гидролизованной фазы цианоферрата и дратированного хлорида лития. Трансляционная подвижность протонов, как и ионов тия, по данным ЯМР ^{7}Li и ^{1}H проявляется при одних и тех же температурах (≈-100°C). С помощью спектроскопии ЯМР ^{7}Li установлено, что состояние ионов лития в одуктах сорбции неоднородно. Первые производные сигналов ЯМР ^{7}Li при -150°C одуктов сорбции LiCl цианоферратами(II), (III) свинца и олова имеют похожий вид .с. 35, *а*). Анализ формы линии спектров ЯМР ^{7}Li с помощью программы анализа рмы линии порошка, учитывающей эффект квадрупольных взаимодействий, показал, о большинство низкотемпературных спектров описывается одиночной линией с ириной Δh = 5.2÷5.8Гс и частотой квадрупольного расщепления ν_Q = 22÷27 КГц. ирина резонансного сигнала при -150°C, обусловленная диполь-дипольным аимодействием ядер лития друг с другом и протонами, линейно возрастает с ростом личества сорбированного LiCl.

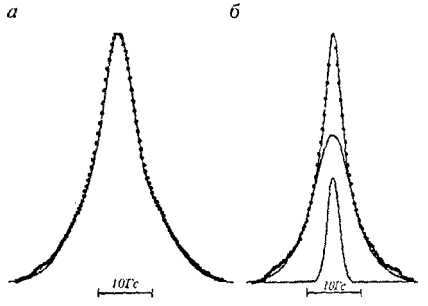


Рис. 35. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) спектры ЯМР ^{7}Li при -150°C образцов $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot nH_2O$ при x=0.75(а) и x=0.96(б)

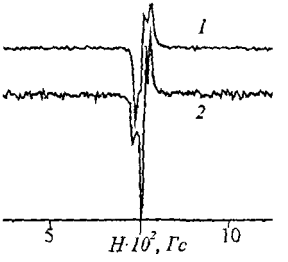


Рис. 36. Спектры ЯМР ^{7}Li при +30°C продукта сорбции на основе $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$ с содержанием Li/Fe=0.75(1) и $LiCl \cdot nH_2O$ (2)

На спектрах ЯМР ^{7}Li при температуре +30 °C в продуктах сорбции хлорида лития аноферратами свинца и олова с содержанием Li/Fe > 0.5 наблюдаются две линии: кая – с модуляционной шириной сигнала $\Delta h_{уз}$ = 0.1-0.2Гс и более широкая – с $_{шир}$=0.35-0.45Гс (рис. 36). Соотношение интенсивностей линий не зависит от держания лития, однако установлено, что узкая линия возрастает при изменении осительной влажности воздуха от 33 до 65%. Следует отметить, что спектр ЯМР ^{7}Li разца пересыщенного раствора LiCl, где над поверхностью кристаллогидрата $Cl \cdot nH_2O$ находился небольшой слой (≈1мм) раствора LiCl, имеет аналогичный вид с изкими параметрами Δh, но более интенсивной узкой линией. На этом основании жно заключить, что в продуктах сорбции с высоким содержанием LiCl часть ионов ия находится в «псевдожидком» состоянии.

По сравнению с исходными цианоферратами проводимость продуктов сорбции еличивается на 2-4 порядка с ростом содержания сорбированного хлорида лития, а ряд переносится как протонами, так и ионами лития (рис. 37, 38). Из анализа спектров данных проводимости предложена следующая последовательность сорбции LiCl на верхности цианоферратов свинца и олова: до тех пор, пока происходит образование

монослоя сорбата проводимость монотонно возрастает с ростом содержания сорбированного хлорида лития.

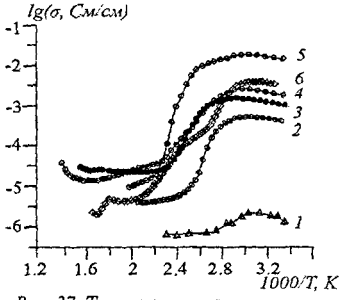


Рис. 37. Температурная зависимость проводимости $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot nH_2O$ при x=: 0 (1); 0.26(2); 0.44(3); 0.71(4); 0.75 (5); 0.96(6)

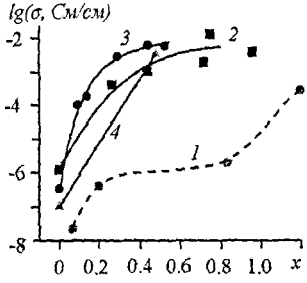


Рис. 38. Зависимость проводимости при 22°C от содержания LiCl в продуктах сорбции ЦФ: 1 – $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$; 2 – $Sn_2Fe(CN)_6 \cdot 0.5H_2O$; 3 – $Pb_2Fe(CN)_6 \cdot 0.2H_2O$; 4 – $Pb_{1,5}Fe(CN)_6$

Образование следующего слоя фиксируется по наличию высокоподвижных ионов лития, аналогичных фазе расплывшихся на воздухе гидратов LiCl. Соответственно увеличивается и общая ионная проводимость. При дальнейшем насыщении происходит внедрение дегидратированных ионов лития в приповерхностном слое кристаллитов цианоферратной фазы по реакции обмена с гидролизованными ионами олова и протонами:

$$(SnOH)_xSn[H_xFe(CN)_6] + 2xLi^+ \rightarrow Li_{2x}Sn_{2-2x}[Fe(CN)_6] + x(SnOH)^+ + xH^+ . \quad (17)$$

При этом на низкотемпературных спектрах ЯМР появляется дополнительная линия (рис. 35, *б*), а суммарная подвижность носителей заряда – протонов и ионов лития – уменьшается, соответственно проводимость падает (рис.37, кривая 6). Эксперименты показали, с одной стороны, сильную зависимость проводимости продуктов сорбции от влажности окружающей среды, а с другой, практически постоянство эффективных значений проводимости в интервале температур от комнатной до 100°C. На этом основании продукты молекулярной сорбции хлорида лития цианоферратами олова и свинца могут быть рекомендованы для разработки материалов датчиков влажности, работающих при повышенных температурах.

Концентрационный характер изменения проводимости кристаллогидрата олова существенно отличается от кривых безводных фаз (рис. 38, кривая 1). Можно заключить, что до величин x≈1 молекулярная сорбция хлорида лития происходит внутри кристаллической решетки кристаллогидрата, а с дальнейшим ростом концентрации LiCl соединение переходит в безводную форму. Отсутствие структурных данных, и главное, неустойчивость кристаллогидратных фаз олова и свинца не позволяют детально изучить молекулярную сорбцию в объеме кристаллической структуры кристаллогидратных фаз цианоферратов свинца и олова. Поэтому для изучения объемной молекулярной сорбции хлорида лития выбран цианоферрат цинка $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 2.5H_2O$, для которого безводные и кристаллогидратные формы имеют одни и те же параметры решетки с канальной структурой. Другая особенность строения ЦФ цинка заключается в способности ¼ ионов цинка обмениваться в кислых растворах на протоны с образованием водородной формы состава $HZn_{1.5}Fe(CN)_6 \cdot 4.5H_2O$. Относительная легкость образования водородной формы является причиной присутствия на спектрах ПМР образцов $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 2.5H_2O$ до 10%

изолированных протонов, образующихся в результате обратимой гидролитической реакции.

Сорбция хлорида лития из водных растворов цианоферратом цинка, как установлено з данных РФА и ЯМР, является сложной гетерогенной реакцией. Сначала на поверхности образуется водородная форма ЦФ цинка, затем ее протоны обмениваются а ионы лития. Дальнейшая сорбция хлорида лития сопровождается структурными зменениями решетки $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 2.5H_2O$ и образованием новой фазы, содержащей молекулярно сорбированный LiCl. В целом продукты сорбции $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot nH_2O$ =0.1-0.9; n=2.5-5.9) являются гетерофазными, содержат подвижные протоны и ионы ития, что обеспечивает более их высокую проводимость по сравнению с исходным ианоферратом цинка.

Более эффективно хлорид лития сорбируется из спиртовых растворов в соответствии с меньшением полярности растворителя [17] (табл. 18). При изучении сорбции хлорида ития из спиртовых растворов установлено, что в зависимости от концентрации LiCl аблюдается конкуренция между сорбатами: в отсутствии хлорида или при его малой онцентрации активно поглощается спирт, с увеличением концентрации лития в астворе преимущественно сорбируется хлорид лития.

Таблица 18

'остав образцов $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot yC_2H_5OH \cdot nH_2O$

C_{LiCl}, ммоль/л	x	y	n
0.0	0.00	1.4±0.2	1.1±0.2
26.5	0.013±0.005	1.2±0.2	1.3±0.2
150.0	0.26±0.02	0.3±0.1	3.0±0.1
550.0	0.48±0.05	0	3.3±0.1
850.0	0.70±0.07	0	4.0±0.1
1150.0	1.3±0.1	0	5.3±0.1
1450.0	1.8±0.2	0	8.1±0.2
1710.0	3.0±0.3	0	11.5±0.2

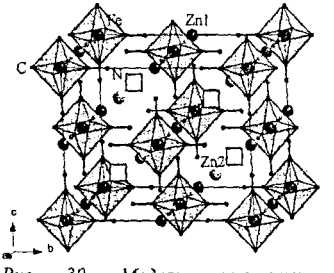


Рис. 39. Модель структуры $Zn_2Fe(CN)_6$, где □ – вакансии в позициях Zn2

Таблица 19

Параметры орторомбических ячеек (Пр.гр. *Pbam, Z=4*) составов на основе цианоферрата(II) цинка

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3
$Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 2.5H_2O$	11.591(3)	13.129(5)	9.846(4)	1498(1)
$Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 1.4C_2H_5OH \cdot 1.1H_2O$	11.854(10)	13.224(9)	9.652(7)	1513(2)
$Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 1.8LiCl \cdot 8.1H_2O$	11.939(2)	13.019(2)	10.215(2)	1587.8(5)

Рентгенограммы исходного ЦФ и продуктов сорбции спирта и хлорида лития отличны руг от друга и описываются в рамках орторомбической решетки, объем которой величивается при сорбции 1 молекулы спирта и 2-3 молекул LiCl (табл. 19). На сновании сорбционных и рентгенографических данных предложена модель строения ианоферрата цинка, родственная кубической структуре цианоферрата меди. В ристаллической решетке цианоферрата ионы цинка поровну распределены между озициями Zn1 в цианоферратных слоях и позициями Zn2, расположенными в каналах ешетки. Половина позиций Zn2 вакантна и может быть заполнена молекулами спирта и ионами лития при молекулярной сорбции хлорида лития (рис. 39).

С целью установления характера ближайшего окружения ионов лития, входящих в тав образцов $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot nH_2O$, использован метод ЯМР ^{7}Li широких линий.

Сигналы ЯМР ^7Li образцов являются суперпозицией двух составляющих с различным величинами частоты квадрупольного расщепления (ν_Q) и ширины линии (Δh) (рис. 40). спектрах образцов $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot nH_2O$, записанных при -150°С, узкий сигнал характеризуемый параметрами $\Delta h \approx 2$Гс и $\nu_Q \approx 10$кГц, отнесен к ионам Li^+ в позициях Zn1. Ширина линии второго сигнала в зависимости от количества ионов лития варьируется пределах $\Delta h \approx 5.4$-7.2 Гс пр практически одинаково величине квадрупольног расщепления $\nu_Q \approx 18$-20 кГц Поскольку относительн интенсивность широког сигнала возрастает увеличением содержания ионов лития, то его следуе отнести к молекулярно сорбированным ионам лития в вакантных позициях Zn2 и пустотах каналов кристаллической решетки цианоферрата.

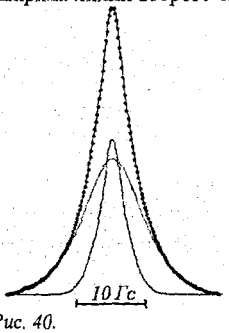


Рис. 40. ЯМР ^7Li при -150°С $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 1.8LiCl \cdot 8.1H_2O$

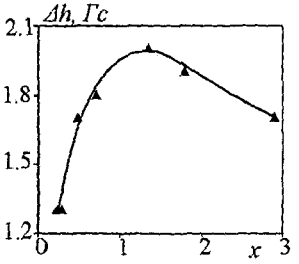


Рис. 41. Изменение ширины сигнала ЯМР ^7Li при +30°С от содержания LiCl в $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot yC_2H_5OH \cdot nH_2O$

По данным ПМР сорбция хлорида лития сопровождается увеличением доли протонов в группах ОН и ионов H_3O^+, образующихся в результате гидролиза. Из результатов анализа низкотемпературных спектров ЯМР ^7Li и концентрационной зависимости ширины линии интегрального сигнала при +30°С (рис. 41) установлена последовательность взаимодействий при сорбции LiCl из спиртовых растворов: сначала происходит частичный обмен ионов цинка в позициях Zn1 на гидратированные ионы лития, затем молекулярная сорбция хлорида с заполнением вакансий Zn2 и только внедрение ионных пар Li и Cl в межузельных позициях решетки приводит к увеличению объема элементарной ячейки, в результате чего увеличивается подвижность ионов лития и водорода. Как следствие, при высоких содержаниях LiCl скачком меняется проводимость соединений (рис. 42) при комнатной температуре.

В отличие от цианоферратов олова и свинца перенос ионов в продуктах сорбции LiCl цианоферратом цинка осуществляется по каналам кристаллической структуры и не зависит от влажности окружающей среды. Можно заключить, что установленные закономерности в изменении величин и механизма сорбции в зависимости от типа растворителя могут быть использованы для разработки мембранных процессов разделения ионов.

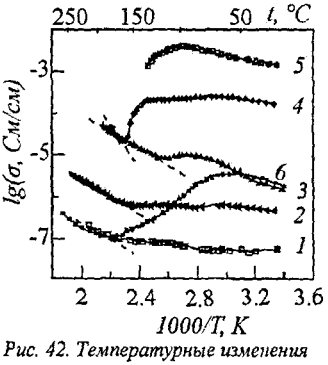


Рис. 42. Температурные изменения проводимости $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot xLiCl \cdot yC_2H_5OH \cdot nH_2O$ при x равном: 0 (1); 0.01 (2); 0.70 (3); 1.8 (4); 3.0 (5); и $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 2.5H_2O$ (6)

ВЫВОДЫ

1. Разработан комплексный подход к установлению структурной неоднородности протонсодержащих групп, состояния сорбированных элементов в системах сорбент-орбат, основанный на анализе спектров ЯМР с привлечением рентгеновских и пектроскопических методов, квантово-химических расчетов, который позволил первые:

- установить качественный и количественный состав OH_n-групп, их участие в сорбции катионов и анионов в зависимости от типа металла в группе гидратированных диоксидов элементов IV группы;
- определить последовательность замещения протонами различных позиций лития при получении соединений H_2MO_3 (M=Ti, Zr) из низкотемпературных фаз соответствующих металлатов лития;
- установить возможность вхождения OH-групп (до 10% общего содержания протонов) в состав кристаллической структуры ГДТ и подтвердить гипотезу о гетероструктурном строении ГДО;
- предложить модель переноса «кислых» протонов и их регенерации на атомах титана для объяснения высоких скоростей реакции гидратированного диоксида титана с гидроксидом кальция на начальных этапах механактивации;
- определить структуру и механизм термолиза новой двойной соли – кристаллогидрата цианоферрата(III)-нитрата свинца;
- установить влияние меньшей устойчивости ГПА на высокие проводящие характеристики солевых форм вольфрамометаллатных комплексов элементов IIIA группы (Al, Ga, In).

2. Синтезировано и аттестовано более 40 соединений и фаз, в том числе 26 новых, в ех группах сорбентов различного кристаллического строения, для которых определяющим фактором функциональных свойств, в том числе сорбционных, является состав и физико-химические характеристики протонсодержащих групп.

3. С помощью оригинальной методики впервые синтезирована новая группа оксигидроксидов элементов IV группы состава H_2MO_3 (M=Ti, Zr) с индивидуальной кристаллической решеткой, для которых определены рентгенографические, термические, спектроскопические и сорбционные характеристики. Показано, что увеличение радиуса катиона M(IV) при переходе от от метатитановой кислоты H_2TiO_3 к оксигидроксиду циркония $ZrO(OH)_2$ приводит к понижению катионообменных свойств структурных OH-групп и преобладанию механизма сорбционно-гидролитического взаимодействия многовалентных ионов с поверхностными гидроксильными группами соединений.

4. Впервые показано влияние гидролитических процессов в исследованных фазах на структурную неоднородность протонсодержащих групп, подвижность протонов, сорбционную активность соединений и механизм сорбционного взаимодействия, в частности:

- установлено, что активность к катионному обмену OH_n-групп в гидратированных диоксидах Ti, Zr, Sn уменьшается в ряду $M_2O(H_3O) > M(OH)_2 > MOH$, а основными центрами сорбции как катионов, так и анионов являются парные $M(OH)_2$-группы. Показано, что катионы щелочных металлов сорбируются на $M(OH)_2$-группах по

ионообменному механизму, тогда как на примере сорбции Ca^{2+} установлено изменение характера сорбционного взаимодействия от ионообменного в случае гидратированного диоксида олова до сорбционно-гидролитического в гидратированном диоксиде титана;

- показано, что гидролитические процессы на поверхности металлатов лития состава Li_2MO_3 (M=Ti, Zr, Sn) сопровождаются миграцией ионов лития из объема кристаллов в приповерхностный слой и замещением вакантных позиций Li^+ протонами, что создает предпосылки к образованию частично протонированных фаз $Li_{2-x}H_xMO_3$ и соединений H_2MO_3;
- установлено, что на поверхности безводных цианоферратов(II) олова и свинца, не имеющих структурных ионообменных позиций металла, образование сорбционных центров различной активности происходит в результате диссоциативной хемосорбции молекул воды на катионах металла и цианоферратных анионах. Глубина процесса гидролиза и количество ионообменных протонсодержащих групп определяется размерами внешнесферного катиона, вследствие чего цианоферрат олова обладает более высокими катионообменными характеристиками по сравнению с аналогом свинца;
- показано, что наличие во внешней сфере гетерополианионов многозарядных катионов приводит к гидролитическому взаимодействию последних с молекулами воды и росту числа кислых подвижных протонов. Как следствие, такие соли обладают высокой активностью как кислотные катализаторы в реакциях тонкого органического синтеза.

5. На основе детального исследования процесса сорбции хлорида лития цианоферратами Sn, Pb, Zn впервые установлена последовательность смены механизма сорбционного взаимодействия в зависимости от типа кристаллической структуры и растворителя: для цианоферратов(II) свинца и олова обмен гидролизованных катионов завершает процесс молекулярной сорбции LiCl на поверхности кристаллитов, тогда как молекулярной сорбции хлорида лития в объеме кристаллической структуры цианоферрата(II) цинка предшествует замещение ионами Li^+ обменных позиций Zn^{2+} в случае спиртовых растворов или ионов H^+ при проведении сорбции из водных растворов.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Larson A.C., Von Dreele R.B. "GSAS" LANSCE, MS-H805, Los Alamos Natl. Lab. Los Alamos, NM 87545.
2. Sheldrick G.M. // SHELX-97. Release 97-1. University of Gottingen, 1997.
3. Иноземцев М.В., Неуймин А.Д., Палкин А.П. Твердые протонные электролиты и равновесные потенциалы водородных электродов в электрохимических ячейках на их основе // Сб. науч. трудов "Ионика твердого тела". Екатеринбург: УрО РАН, 1993. С. 81-116.
4. Капусткин В.К., Плетнев Р.Н., Иванов В.П. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса поликристаллических гидратов: методические рекомендации. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 125 с.
5. Bokhimi X., Morales A., Pedraza F. Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature // J. Solid State Chem. 2002. V. 169. P. 176-181.

Toledo-Antonio J.A., Gutiérrez-Baez R., Sebastian P.J, Vázquez A. Thermal stability and ctural deformation of rutile SnO_2 nanoparticles // J. Solid State Chem. 2003. V. 174. P. 241-
.
Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Гончар В.Ф. и др. Исследование гидратированной окиси олова методом колебательной спектроскопии // Журн. неорган. Химии. 1983. 8. № 3. С. 576-580.
Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на ерхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. 246 с.
Пантюхина М.И., Андреев О.Л., Зубков В.Г. и др. Высокотемпературные рентгено- и итронографические исследования метацирконата лития // Журн. неорган. химии. 2001. 6. С. 1716-1723.
Солдатов В.Г. Свободная энергия ионообменных процессов // в кн. Ионный обмен. : Наука, 1972. С. 111-126.
Неудачина Л.К., Барковский В.Ф. Особенности механизма сорбции ионов металлов солях гетерополикислот // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1521-1540.
Bardin B.B., Bordawekar S.V., Neurok M., Davis R.J. Acidity of Keggin-type eropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and sity functional quantum chemical calculations // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10817-25.
Ukche E.A., Leonova L.S., Korosteleva A.I. Protonic conduction in heteropoly compounds olid State Ionics. 1989. V. 36. P. 219-223.
Ящимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений коземельных элементов. Киев: Наук. Думка, 1966. 493 с.
Baes C.F., Mecmer R.S. The Hydrolysis of Cations. N-Y: John Wiley & Sons, 1976. 489 c.
Tieke B., Toutianoush A., Jin W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-er assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-e complex salts // Advances in Colloid and Interface Science. 2005. V. 116. P. 121-131.
. Вольхин В.В. Сорбционные свойства ферроцианидов двухвалентных переходных таллов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 157. № 6. С. 1086-1091.

СНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А. дратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986. 186 с.
Первушин В.Ю., Денисова Т.А., Толчев А.В., Марченко В.П., Плетнев Р.Н., Тюстин ., Клещев Д.Г. Структурные изменения гидратированного диоксида титана при рении на воздухе и термообработке // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 855-9.
Шарыгин Л.М., Денисова Т.А., Вовк С.М., Перехожева Т.Н., Плетнев Р.Н., Гончар . . Распределение различных форм воды в гидратированном диоксиде олова // Журн. орган. химии. 1985. Т. 30. № 8. С. 1968-1973.
Перехожева Т.Н., Денисова Т.А., Шарыгин Л.М., Плетнев Р.Н. Изучение сорбции нов кальция на гидратированном диоксиде олова методом ПМР // Журн. неорган. мии. 1985. Т. 30. № 12, С. 3055-3058.
Максимова Л.Г., Денисова Т.А., Волков В. Л., Курбатова Л.Д., Ивакин А.А. Синтез и ойства 12-вольфрамогаллатов лития и натрия // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. 9. С. 2278-2283.

6. Максимова Л.Г., Денисова Т.А. Состояние воды и особенности превращения 12 вольфрамогаллиевой гетерополикислоты при термообработке // Журн. неорган. химии 1989. Т. 34. № 7. С. 1757-1760.
7. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Штин А.П. 12-вольфрамогаллаты калия, рубидия цезия // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 5. С.1167-1171.
8. Первушин В.Ю., Толчев А.В., Денисова Т.А., Герман В.А., Клещев Д.Г Низкотемпературная модификация $TiOSO_4 \cdot H_2O$ // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. N 5. С. 1096-1099.
9. Nazarova G.S., Lutoev V.P., Denisova T.A. Spectroscopic investigation of structur transformation wavellite // Applied Magnetic Resonance. 1991. No 2. P. 533-546.
10. Дмитриев А.В., Денисова Т.А., Арсенов С.Г., Волков В.Л., Плетнев Р.Н. ЯМР ионная подвижность в ксерогелях поливанадатов // Журн. неорган. химии 1991. Т. 36. N 7. С. 1786-1789.
11. Онорин С.А., Ходяшев М.Б., Денисова Т.А., Вольхин В.В., Захаров Н.Д. Влияни условий синтеза на строение и ионообменные свойства гидратированного диоксид титана // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 6. С.1218-1222.
12. Онорин С.А., Ходяшев М.Б., Захаров Н.Д., Вольхин В.В., Денисова Т.А. Физико-химические исследования гидратированного диоксида титана и продуктов сорбции на нем ионов As и Na. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 6.С. 1223-1227.
13. Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев М.Б., Захаров Н.Д., Денисова Т.А. О строении рентгеноаморфного гидратированного диоксида титана // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 6. С. 1228-1232.
14. Волков В.Л. Денисова Т.А., Штин А.П. Гидраты дигидроарсенатов калия, рубидия и цезия // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 389-392.
15. Максимова Л.Г., Денисова Т.А., Кристаллов Л.В., Харчук В.Г., Журавлёв Н.А., Волков В.Л., Петров Л.А. Синтез и свойства вольфрамовых гетерополикомплексов серии 1:11 с церием(IV) // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 976-983.
16. Денисова Т.А., Иноземцев М.В., Максимова Л.Г., Палкин А.П., Волков В.Л. Состав, строение и электропроводность 12-вольфрамоиндата натрия гидрата // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 192-196.
17. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Журавлёв Н.А., Харчук В.Г., Волков В.Л. Продукты взаимодействия 12-вольфрамовых гетерополикислот с металлическим церием // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 4. С. 482-487.
18. Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Зубков В.Г., Большакова Г.А., Суриков В.Т., Соколова Л.Л. Молекулярная сорбция на ферроцианидах олова (II) // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 3. С. 365-370.
19. Максимова Л.Г., Денисова Т.А., Журавлёв Н.А. Вольфрамовые гетерополикомплексы алюминия и индия структуры Кеггина // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 3. С. 415-419.
20. Поляков Е.В., Денисова Т.А. Моделирование структурной неоднородности ионитов // Журнал неорган. химии. 1997. Т .42. № 4. С. 588-592.
21. Максимова Л.Г., Денисова Т.А., Янченко М.Ю., Тютюнник А.П., Кристаллов Л.В., Ефремова Н.Н., Вилисов Д.В. Синтез и термолиз аммонийных солей комплексов церия(IV) с билакунарными вольфрамовыми гетерополианионами // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 11. С.1815-1819.
22. Косова Н.В., Девяткина Е.Г., Аввакумов Е.Т., Денисова Т.А., Журавлёв Н.А., Асанов И.П. Механохимические реакции гидратированных оксидов: некоторые аспекты механизма // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. № 6. С. 1-6.

3. Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Денисова Т.А., Журавлев Н.А., Аввакумов Е.Г. ротонный перенос в механохимических реакциях гидратированных оксидов // Журн. еорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 912-916.
4. Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Журавлев Н.А., Булдакова Л.Ю. одородные и сольватные формы ферроцианида олова – прекурсоры смешанных ерроцианидов // Журнал неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 334-340.
5. Рыжков В.М., Денисова Т.А. Электронное строение и химическая связь в ксацианоферрате свинца // Журн. структурной химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1123-1131.
6. Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P., Berger I.F., Maksimova L.G. Denisova T.A., Polyakov .V. Kaplan I.G. Voronin V.I. Anhydrons tin and lead hexacyanoferrates(II). Part I. Synthesis nd crystal structure // Solid State Sciences. 2001. V. 3. No 3. P. 361-367.
7. Zhukov V.P., Zainullina V.M., Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P., Denisova T.A. Anhydrous in and Lead Hexacyanoferrates(II). Part II. Electronic structure and chemical bonding // Solid tate Science. 2001. V. 3. No 5. P. 539 -544.
8. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Леонидова О.Н, Журавлев Н.А. Протонная одвижность в вольфрамовых гетерополикислотах 12-ряда // Журн. неорган. химии. 001. Т. 46. № 10. С. 1711-1726.
9. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. Электронная труктура и химическая связь в $Li_{2-x}H_xTiO_3$ ($0<x<2$) с моноклинной и кубической труктурами // Журн. структурн. химии. 2003. Т. 44. № 2. С. 210-215.
0. Поляков Е.В., Манакова Л.И., Максимова Л.Г., Денисова Т.А., Гырдасова О.И. ольфраматселективный электрод // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 5. С. 542-545.
1. Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Гырдасова О.И., Манакова Л.И. интез, физико-химические и электродные свойства гексавольфрамоникелата(II) никеля II) // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1133-1139.
2. Animitsa I., Denisova T., Neiman A., Nepryahin A., Kochetova N., Zhuravlev N., olomban Ph.. States of H^+-containing species and proton migration forms in hydrated niobates d tantalates of alkaline-earth metals with a perovskite-related structure // Solid State Ionics. 003. V. 162-163. P. 73-81.
3. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Максимова Л.Г., енисова Т.А. Особенности химической связи в безводных гексацианоферратах(II,III) винца(II) и олова(II) // Журн. структурн. химии. 2004. Т. 45. № 2. С. 215-219.
4. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Ковязина С.А., Поляков Е.В., Зайнуллина В.М., уравлев Н.А., Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Корякова О.В. Колебательные спектры ианоферратных комплексов олова (II) и свинца (II) // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. ₂ 9. С. 1414-1420.
5. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В., Леонидова О.Н., Журавлев Н.А., ютюнник А.П., Кузнецов М.В. Физико-химическое исследование цианоферратов(II) лова (II) и его водородных и литий-насыщенных форм // Аналитика и контроль. 2004. Т. . № 4. С. 349-354.
6. Денисова Т.А., Громилов С.А., Байдина И.А., Максимова Л.Г., Леонидова О.Н., уравлев Н.А. Кристаллическая структура и термическое поведение нового ианоферрата(III)-нитрата свинца // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 5. С. 830-834.
7. Швейкин Г.П., Штин А.П., Поляков Е.В., Денисова Т.А., Блиновсков Я.Н., Григоров .Г., Хлебников А.Н. Иерархия размеров частиц гидроксида циркония, осажденных на оверхность инертного носителя // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 557-563.
8. Громилов С.А., Байдина И.А., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. Кристаллическая труктура $Pb_2[Fe(CN)_6]\cdot NO_3\cdot 5.5H_2O$ // Журн. структурн. химии. 2005. Т. 46. № 1. С. 118-23.

39. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В., Журавлёв Н.А., Ковязина С. Леонидова О.Н., Хабибулин Д.Ф., Юрьева Э.И. Синтез и физико-химические свойст метатитановой кислоты // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 757-766.
40. Shveikin G.P., Polyakov E.V., Denisova T.A., Grigorov I.G., Shtin A.P. Hierarchy of siz and sorption selectivity of ultrafine particles of hydrated titania // Int. J. Nanotechnology. 20 V. 3. No.3. P. 232-239.
41. Денисова Т.А. Водородзамещенные фазы на основе металлатов лития Li_2MO_3 (M= Zr, Sn) // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 3 (47). С. 39-44.
42. Рыжков М.В., Денисова Т.А. Роль релятивистских эффектов в электронном строени и химической связи гексацианоферрата свинца // Журн. структурн. химии. 2007. Т. 48. 1. С. 170-173.
43. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Журавлёв Н.А., Бакланова Я.В., Леонидова О. Бакланова И.В. Состояние водорода в новом оксигидроксиде циркония Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 7(51). С. 29 - 31.
44. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Леонидова О.Н., Журавлев Н.А. Физико-химичес характеристики цианоферратов(II) цинка // Журнал неорган. химии. 2009. Т. 54. № 1. 8-14.
45. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Леонидова О.Н., Мелкозерова М.А., Журавлев Н. Поляков Е.В. Сорбция хлорида лития цианоферратом(II) цинка в неводной среде Журнал неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 707-716.
46. Денисова Т.А., Журавлев Н.А., Максимова Л.Г. ЯМР в системах $M_2Fe(CN)_6$ nH_2 xLiCl (M = Zn, Sn, Pb) // Известия РАН, сер. физич. 2009. Т. 73. № 7. С. 1001-1004.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Р.Н. Плетневу, чл.-корр. РА В.Л. Кожевникову, профессору А.Л. Ивановскому за поддержку, постоянный интерес работе и ценные рекомендации. Особая благодарность к.х.н. Л.Г. Максимовой, к.ф.-м. Н.А. Журавлеву, д.х.н. В.Е. Полякову, д.ф.-м.н. В.Г. Зубкову, к.х.н. О.Н. Леонидовой помощь в проведении экспериментальных работ и полезные дискуссии. Авт признателен всем соавторам публикаций за участие в исследованиях и ценные совет полученные при обсуждении результатов.

ДЕНИСОВА Татьяна Александровна

СОСТОЯНИЕ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП В СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТНЫХ, ГЕТЕРОПОЛИМЕТАЛЛАТНЫХ И ЦИАНОФЕРРАТНЫХ ФАЗ

Автореферат дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук.

Подписано в печать 21.09.2009. Формат 60x84 1/16 Усл.печ.л. 3
Тираж 110 экз Заказ 2532 Цена «С»

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
620078, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2.
тел. (343) 362-91-16, 362-91-17