

В области температур 573-1273 К полимерный ГПН^К содержит две гидроксильные группы на три молекулы Nb₂O₅. В процессе полимеризации ионы водорода должны иметь невысокий энергетический барьер тунелирования. Таким образом, происходит делокализация ионов водорода в матрице, облегчающая полимеризацию. Явление делокализации ионов водорода объясняет и высокие значения электрической проводимости прокаленного материала.

Структура плоскостных поверхностей α-, β-, γ-фаз FeOОН показана на рис.11.5. Достаточно отчетливо прослеживается высокая сорбционная активность γ-фазы ГОЖ^К. Кроме того, известен кубический гидроксид Fe(OH)₃, образующийся при быстром гидролизе из насыщенных растворов (a = 0.837 нм) [12].

11.2. Особенности строения коллоидных аморфных оксигидратов

Аморфные оксигидратные сорбенты часто интерпретируются как неорганические полимерные соединения. Они более разнообразны по составу и свойствам, чем кристаллические сорбенты. Текстурно-сорбционная анизотропия апплицированных ГПН^а и ГДЦ^а [13, 14] уже предполагает образование множества структурированных ламеллярных гелевых фаз. Вероятны и иные сопутствующие фазы, например, чисто жидкокристаллические. Естественно, все это вместе взятое предопределяет большое различие свойств аморфных оксигидратов.

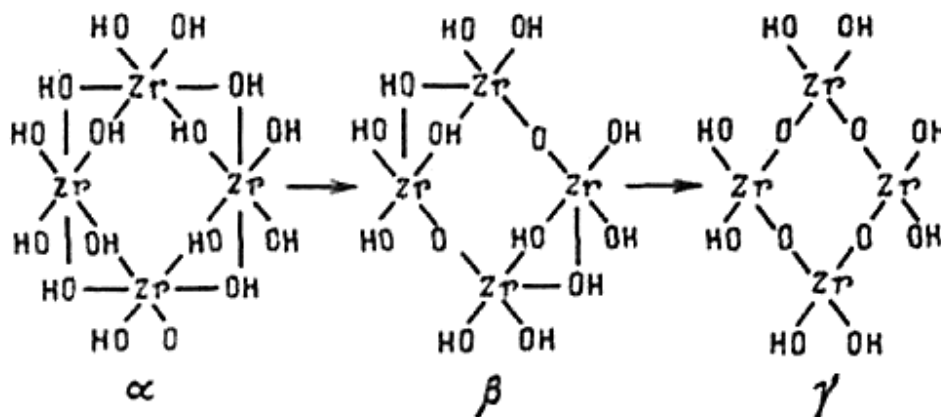


Рис. 11.7. Строение α-, β-, γ-гидроксида циркония [15]

В аморфном ГДЦ^а атомы Zr (α-фаза) соединены двойными оловыми мостиками, которые в дальнейшем превращаются в кислородные (рис. 11.6) (γ-фаза) [12]. Если свежеприготовленному гидроксиду можно приписать формулу Me(OH)₄ * nH₂O, то вследствие прохождения реакций оксоляции и дегидратации оксигидраты приобретают состав, близкий к

$ZrO_x(OH)_{4-x} \cdot nH_2O$. В работе [16] α -фаза рассматривается как тетрамерный комплекс $Zr_4(OH)_{16} \cdot (H_2O)_8$. Эти комплексы являются устойчивыми образованиями, склонными при понижении кислотности к полимеризации, то есть к объединению нескольких тетрамеров мостикообразующими ОН-группами, что приводит к образованию гидратированного диоксида циркония. Аналогичный процесс наблюдается в растворах титанила.

Полимерная рентгеноаморфная матрица $ГПН^a$ формируется также по типу ол- или оксо-связывания гексаэдрических структурных единиц $Nb_6O_{19}^{8-}$.

Введение апплицирующих добавок приводит к формированию при определенной концентрации апплицианта плоскостной упорядоченной полимерной системы, связанной оловыми и оксо-мостами (разд. 10.3, 10.4).

Формирование упорядоченных ламеллярных гелевых структур оксигидратов обязано соединениям, которые образуются матрицей, например $ГПН^a$ или $ГДЦ^a$ с апплицирующими ионами (бихромат-ионами, например).

Снятие апплицианта щелочью не разрушает полностью исходную упорядоченность или даже кристаллитные образования. Структура фазы хромата циркония, соответствующая следующему составу:



представляет собой плоскостные образования, состоящие из пентагональных бипирамид атомов Zr и O, связанных в направлении z тетраэдрами Cr–O [17]. Существует большая вероятность плоскостного структурирования $ГДЦ^a$ (ол-связывание) при удалении связывающих хромат-ионов растворами щелочи (избыток ОН-ионов) (рис. 11.7). Действительно, такая плоскостная текстура обнаруживается при аппликационном синтезе $ГДЦ^a$ в присутствии бихромат- и поливанадат-ионов [13].

При сравнении обезвоживания оксигидратов, обработанных щелочью и содержащих разные концентрации апплицианта при синтезе [18], прослеживается следующий порядок отщепления воды: у образцов с низкой концентрацией апплицианта вода полностью удаляется при нагревании уже до 523 К.

Если исходная брутто-формула для $ГДЦ^a$ с соотношением $\{M\}_{Cr,Zr} = 0.0088$ соответствует $ZrO_2 \cdot 2.2H_2O$, то после нагревания до 408 К содержание воды уменьшается - $ZrO_2 \cdot 0.37H_2O$. Выделяющаяся вода связана с оксигидратной матрицей непрочно, по-видимому, физически.

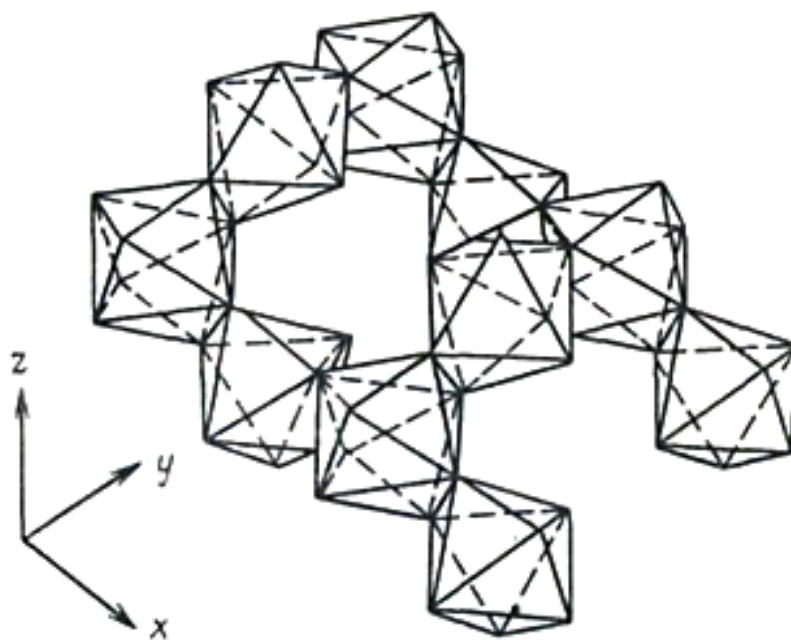


Рис. 11.8. Модель плоскостной структуры оксигидрата циркония, образованной пентагональными бипирамидами атомов Zr и O в процессе снятия апплицируемых хромат-ионов щелочью [17] (показаны атомы Zr и O)

В подобных продуктах конденсационные процессы преобладают. Однако степень конденсации таких гелей все-таки меньше, чем неапплицированных гелей ГДЦ^а. Увеличение концентрации апплицианта в твердой фазе до $\{M\}_{Cr,Zr} = 0.104$ и выше приводит к возрастанию доли воды, связанной в OH- и ол-группах. Например, прокаливание образца с $\{M\}_{Cr,Zr} \approx 0.224$ при 403 К практически не вызывает отщепления воды. Скорость дегидратации в условиях повышенной концентрации бихромат-ионов в гелях с повышением температуры замедляется вследствие оловоей полимерной сшивки матрицы ГДЦ^а при отмывке апплициентов щелочью. Как видно из рис. 11.14-11.20 при обработке щелочью апплицированных гелей оксигидратва иттрия меняется и геометрия кокстеровской платформы, на которой фиксируются и шестигранные фулероидные кластеры оксигидрата иттрия по сравнению с гелями, содержащими бихромат-ионы. Иная химическая природа апплицианта практически не меняет природы формирования сорбционных соединений по сравнению с рассмотренным случаем [19].

Математический abstract 11.1. К вопросу о структуре магических кластеров оксигидратных гелей

Рассмотрим поведение заряженных фрагментов вокруг некоего центра. Согласно работам [20-23], часть фрагментов, приведённых на рис. 1, 2 обладают свойством сосредотачивать вокруг себя гелевые фрагменты, имеющие определённый электрический момент.

Молекулярные октуполи. Гелевый октуполь значительно более сложен.