

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА ГИДРОКСОАЛЮМИНАТА МАГНИЯ

Миropyчева Т. С., Михеева Л. А., Иванова Л. А., Терехина Н. В., Бочкова В. Е.

ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный университет», Ульяновск, Россия (432017, г. Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42), e-mail: mironichewats@rambler.ru

Соединения, соответствующие формуле $[Me^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2][(A^{n-1})_{x/n} \times mH_2O]$ с ромбоэдрической ячейкой, называются слоистыми двойными гидроксидами гидроталькитного ряда. При получении слоистых двойных гидроксидов гидроксидные слои могут чередоваться двумя разными способами, образуя структуру с двумя политипами с ромбоэдрической (симметрия 3R) и гексагональной элементарной ячейкой (симметрия 2H). Многие из слоистых двойных гидроксидов кристаллизуются в структуре с ромбоэдрической ячейкой, которая называется гидроталькит – природный минерал состава $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3 \cdot 4H_2O]$ (соединение, относящееся к группе с симметрией R3m). В представленной работе исследован структурный тип гидроксоалюмината магния. Показано, что образуются структуры с формулой $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5 H_2O$. Параметры гексагональной кристаллической решетки (пкр) целевой фазы: $a = 3,056(3) \text{ \AA}$, $c = 23,53(4) \text{ \AA}$. Такие значения соответствуют величине параметра для структуры мейкснерита $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ (пкр этой фазы по JPDS 35-965: $a = 3,054 \text{ \AA}$, $c = 23,40 \text{ \AA}$). Данные соединения кристаллографически описываются в ромбоэдрической системе с пространственной группой R-3m. Следовательно, предложенное количественное соотношение металлов Mg^{2+} и Al^{3+} в исходной суспензии, время и температура синтеза являются оптимальными для получения гидроксоалюмината магния.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, гидроксоалюминат магния, рентгенофазовый анализ, ромбоэдрическая элементарная ячейка, гексагональная элементарная ячейка, симметрия 3R, симметрия 2H, мейкснерит.

THE REGULARITIES OF SYNTHESIS OF GIDROKSOALYUMINAT MAGNESIUM

Mironycheva T. S., Mikheeva L. A., Ivanova L. A., Terehina N. V., Bochkova V. E.

Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russia (432017, Ulyanovsk, street L'va Tolstogo, 42), e-mail: mironichewats@rambler.ru

Compounds according to formula $[Me^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2][(A^{n-1})_{x/n} \times mH_2O]$ with a rhombohedral cell, are called layered double hydroxides gidrotalkitnogo series. In the preparation of layered double hydroxides hydroxide layers can alternate two different ways to form a structure with two polytypes with a rhombohedral (symmetry 3R) and the hexagonal unit cell (symmetry 2H). Many of the layered double hydroxides crystallize in a structure with a rhombohedral cell, which is called hydrotalcite – a natural mineral $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3 \cdot 4H_2O]$ (a compound belonging to a group with the symmetry of R3m). In the presented work we investigate the structural type gidroksoalyuminata magnesium. It is shown that the structures are formed with the formula $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$. The parameters of the hexagonal crystal lattice (nc) target phase are: $a = 3.056(3) \text{ \AA}$, $c = 23.53(4) \text{ \AA}$. These parameter values correspond to the value of the parameter for the structure meixnerite $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ (pkr this phase by JPDS 35-965: $a = 3,054 \text{ \AA}$, $a = 23,40 \text{ \AA}$). These compounds are described in crystallographically rhombohedral system with the space group R-3m. Consequently, the proposed metals proportion Mg^{2+} and Al^{3+} in the initial suspension, the time and temperature of the synthesis is optimal for gidroksoalyuminata magnesium.

Keywords: layered double hydroxides, magnesium gidroksoalyuminat, X-ray analysis, rhombohedral unit cell, the hexagonal unit cell, symmetry 3R, 2H symmetry, meixnerite.

Введение. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это соединения, отвечающие составу и структуре: $[Me^{2+}_{1-x} Me^{3+}_x(OH)_2][(A^{n-1})_{x/n} \times mH_2O]$. Строение слоистых двойных гидроксидов – комплекс из положительно заряженных гидроксидных слоев $(Me^{2+}_{1-x} Me^{3+}_x(OH)_2)^{x+}$ и анионов, находящихся между слоями. Помимо A^{n-} в межслоевом пространстве могут присутствовать подвижные молекулы воды. Гидроксидные слои $(Me^{2+}_{1-x}$

$\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2^{x+}$ представляют собой плоскую систему из катионов Me^{2+} и Me^{3+} , октаэдрически координированных гидроксогруппами [1,2,5]. Их структура аналогична структуре брукита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [2]. Слои несут избыточный положительный заряд, пропорциональный количеству в них катиона Me^{3+} . Слоистые двойные гидроксиды устойчивы за счет притяжения между $(\text{Me}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2)^{x+}$ и анионами между слоями, которые несут отрицательный заряд. Гидроксидные слои могут чередоваться двумя разными способами, образуя структуру с двумя политипами с ромбоэдрической (симметрия $3R$) и гексагональной элементарной ячейкой (симметрия $2H$) [1,2,3]. Многие из слоистых двойных гидроксидов кристаллизуются в структуре с ромбоэдрической ячейкой, которая называется гидроталькит – природный минерал $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}]$ (соединение, относящееся к группе с симметрией $R3m$) [3,5]. Такие соединения, соответствующие формуле $[\text{Me}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2][(\text{A}^{n-})_{x/n} \times m\text{H}_2\text{O}]$ с ромбоэдрической ячейкой, называются слоистыми двойными гидроксидами гидроталькитного ряда. В лабораторных условиях возможно получить образцы со строением $x = 0.05 \div 0.4$ и $m = 0 \div 2$ [1,2,3,5].

Параметры элементарной ячейки в СДГ со структурой гидроталькита могут значительно варьироваться. Изменение параметра a , зависящее от количественного соотношения металлов Me^{2+} и Me^{3+} и величины ионных радиусов, происходит в интервале от 2,8 до 4,1 Å [5]. Значение параметра c определяется в основном размером аниона A^{n-} . Необходимо отметить, что расположение анионов в межслоевом пространстве может быть различным. В зависимости от условий синтеза и состава СДГ всегда образуется только один структурный тип [6]. Анионные комплексы в основном располагаются между слоями так, чтобы свести его размер к минимуму [7]. Обычно величина параметра c и размер аниона определяют реализуемый тип структуры в том или ином случае.

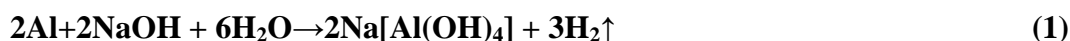
Степень кристалличности свежесозданных двойных гидроксидов повышают термостатированием при $t \text{ } ^\circ\text{C} = 60\text{--}90$ в течение 10–250 часов. Данные параметры зависят от природы и состава СДГ. Например, магний-алюминиевые двойные гидроксиды (размеры кристаллов >50 мкм) образуются после 10 часов выдержки при $t \text{ } ^\circ\text{C} = 70$. Образование же литий-алюминиевых двойных гидроксидов требует выдержки при $90 \text{ } ^\circ\text{C}$ в течение 150 часов. Конечным этапом получения образцов является промывание образцов водой до полного отсутствия катионов и анионов в маточном растворе с последующим высушиванием [2,3].

В данной работе синтезирован СДГ и определен структурный тип гидроксида в зависимости от выбранных оптимизированных условий синтеза: различное соотношение концентраций исходных растворов, время синтеза – 2 часа и температура $100 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Целью работы явилось исследование полученного структурного типа гидроксиалюмината магния (ГАМ) формулы $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Материалы и методы

Синтез ГАМ происходил в соответствии со следующими уравнениями реакции:



При получении каждого образца изменялось соотношение концентраций алюмината натрия и хлорида магния за счет изменения концентрации раствора – осадителя (раствора хлорида магния), таблица 1.

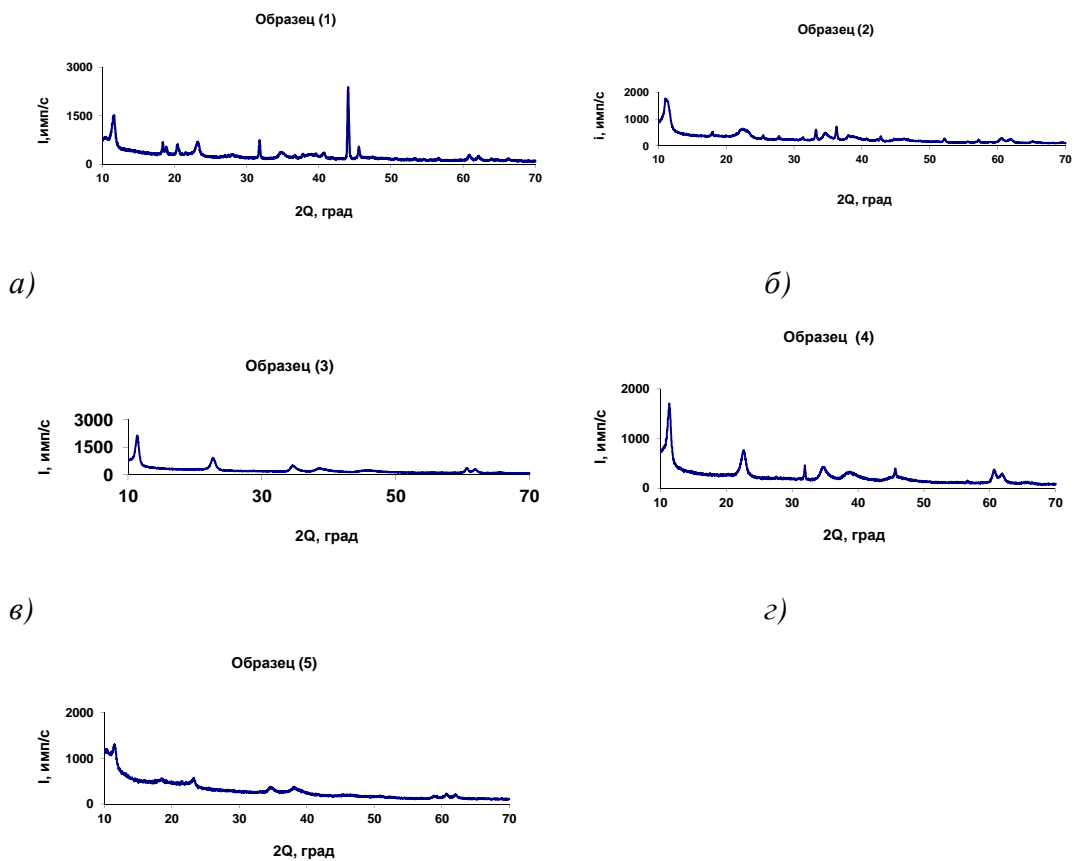
Таблица 1. Нумерация образцов ГАМ в зависимости от соотношения растворов в исходной суспензии

Номера образцов ГАМ	Концентрации алюминатного раствора и хлорида магния соответственно	Соотношение концентраций алюминатного раствора и хлорида магния	Общий объем суспензий реагентов, мл
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}$ (1)	0,01 М - 0,01 М	1:1	685,14
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}$ (2)	0,01 М - 0,0078 М	1:0,78	799,33
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}$ (3)	0,01 М - 0,0067 М	1:0,67	913,52
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}$ (4)	0,01 М - 0,0059 М	1:0,59	1027,71
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}$ (5)	0,01 М - 0,0052 М	1:0,52	1141,90

К полученному по уравнению (1) раствору алюмината натрия медленно приливали раствор хлорида магния заданной концентрации. Смесь термостатировали при 100 °С в течение 2 часов, перемешивая магнитной мешалкой на протяжении всего времени синтеза и поддерживали значение pH = 9±0,1. Получившиеся в процессе реакции (2) белые взвеси фильтровали с помощью вакуумного насоса. Далее осадки заливали дистиллированной водой, нагревали до 100 °С, постоянно перемешивая магнитной мешалкой. Далее суспензии снова фильтровали, и так повторяли 5 раз. После окончания промывания сушили осадки при 110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Состав получившихся осадков изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматизированного медного K_α излучения (Ni фильтр). Образцы для рентгенографирования готовили в стандартных кварцевых кюветах, к образцу (1) был подмешан порошок алмаза в качестве внутреннего стандарта. Качественный фазовый анализ проводили с использованием базы дифракционных данных JCPDS [4,8].

Результаты исследования и их обсуждение

Исходя из данных, полученных методом РФА, видно, что все полученные образцы имеют набор рефлексов, соответствующий СДГ. Данные параметров гексагональной кристаллической решетки (пкр) целевой фазы $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ равны: a= 3,056(3) Å, c=23,53 (4) Å. такие значения параметра с соответствуют величине параметра для структуры мейкснерита $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пкр этой фазы по JCPDS 35-965: a= 3,054 Å, c=23,40 Å).



д)

Рисунок 2. Данные РФ: а) $Mg_6Al_2(OH)_{18}$ (1); б) $Mg_6Al_2(OH)_{18}$ (2); в) $Mg_6Al_2(OH)_{18}$ (3); г) $Mg_6Al_2(OH)_{18}$ (4); д) $Mg_6Al_2(OH)_{18}$ (5)

Судя по данным, имеющимся в химической и минералогической литературе, а также базам данных рентгеновской дифракции (JCPDS), окончательно химическая формула минерала мейкснерита к настоящему времени не установлена. Ее представляют как $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ (I) или $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$ (II), а также $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$ (III), либо даже рядом других формул. В частности, соединения I-III кристаллографически описываются в ромбоэдрической системе с пространственной группой **R-3m** и весьма близкими параметрами кристаллической решетки, $a=3,038-3,054$ и $c=22,62-23,40$ Å. Достоверно кристаллическая структура этих фаз, насколько нам известно, не определена. По-видимому, они представляют серию фаз, имеющих близкое кристаллическое строение. По наиболее частому определению мейкснерит относят к гидроксильному слоистому двойному гидроксиду, не содержащему карбонат-иона.

Заключение

Данные РФА показали, что в результате предложенного синтеза во всех пяти вариантах образуются структуры с формулой $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$. Параметры гексагональной кристаллической решетки (пкр) целевой фазы: $a= 3,056(3)$ Å, $c=23,53$ (4) Å. Такие значения параметра c соответствуют величине параметра для структуры мейкснерита

$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ (пкр этой фазы по JPDS 35-965: $a= 3,054 \text{ \AA}$, $c=23,40 \text{ \AA}$). Данные соединения кристаллографически описываются в ромбоэдрической системе с пространственной группой R-3m. Следовательно, предложенное количественное соотношение металлов Mg^{2+} и Al^{3+} в исходной суспензии, время и температура синтеза являются оптимальными для получения гидроксоалюмината магния.

Список литературы

1. Аракчеева А. В. Кристаллическая структура нового минерала из группы гидроталькита-манассеита $Al_2Mg_4(OH)_{12}(CO_3)_3H_2O$ // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 6. – С. 1024-1034.
2. Лукашин А. В. Влияние условий синтеза на структуру слоистых двойных гидроксидов// Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 364, № 1. – С. 77-79.
3. Лукашин А. В. Синтез функциональных наноматериалов с использованием слоистых двойных гидроксидов // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении: тез. II Всерос. семинара. – Воронеж, 1999. – С. 71.
4. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. – Москва: ГИФМЛ, 1963. – 216 с.
5. Хуснутдинов В. Р., Исупов В. П. Механохимический синтез гидро-карбонатной формы слоистых гидроксидов магния-алюминия // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 315-319.
6. Auerbach S., Corrado P. Dutta. Handbook of Layered Materialis. – N.Y.: MarekDekker, 2004. – 650 p.
7. Cavani F. Hydrotalcite – Type Anionic Clays: Reparation, Properties and Applications // Catal. Today. – 1991. – Vol. 11, № 2. – P. 173–301.
8. PDF. Joint Committee on Powder Diffraction Standards //Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). – Swarhmore.Pennsylvaia. – 1999. – P. 134-145.

Рецензенты:

Давыдова О. А., д-р хим. наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», г. Ульяновск.

Климов Е. С., д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», г. Ульяновск.