

что в их состав входит конституционная вода, так что натрий в концевых группах частично замещен на водород, причем для различных образцов в разной степени. Обнаружено также, что на поверхности стеклянных плиток имеется пленка, отличающаяся по составу от глубинных слоев, что является, по-видимому, следствием гидролиза при хранении.

В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, В. Н. Макатун

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРАТИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА ТИПА ХАЛЬКОМЕНИТА И КОБАЛЬТОМЕНИТА

Методами термического анализа с контролем газовой выделения, рентгенографическим и ИК—спектроскопическим анализами твердой фазы изучена термическая депидратация и диссоциация двухводных селенитов меди, кобальта и никеля, идентичных минералам халькомениту, кобальтомениту и альфельдиту соответственно, а также изоморфных кобальтомениту гидратов селенитов марганца и цинка.

Обезвоживание селенитов металлов с незаполненными α -оболочками существенно отличается от дегидратации соли цинка. Температурные интервалы конечных стадий дегидратации кобальта, никеля и меди не зависят от внешнего давления и состава газовой фазы. При этом наблюдается частичное улетучивание селена из образцов (до 16 мольных процентов в случае селенита меди). Эти явления находятся в соответствии с данными о весьма сильном искажении молекул воды в этих гидратах, что предопределяет возможность низкотемпературного гидролитического распада аниона. Сделан вывод о невозможности получения стехиометрических безводных селенитов этих металлов путем дегидратации их гидратов в незамкнутой системе и о необходимости уточнения их термодинамических характеристик.

Рентгеноаморфные продукты дегидратации кристаллизуются, как правило, после удаления всей воды из образцов и диссоциируют до окислов MO в вакууме и инертной атмосфере; в окислительной атмосфере селениты кобальта и марганца образуют окислы M_3O_4 . Промежуточные основные соли отчетливо регистрируются лишь при разложении селенита меди.

В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. П. Нестеренко

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ ПУТЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

Цель данной работы состояла в разработке способа получения цеолитов, модифицированных цирконием, путем ион-

ного обмена. Были синтезированы ионообменные производные целого ряда цеолитов с различной степенью обмена на цирконий.

Установлено, что модифицирование цирконием возможно для самых разных типов цеолитов, как для кислотостойких—высококремнеземных (например, Z — цеолит и эрионит), так и для малокремнеземных (например, NaA и NaU); т. е. выбор условий ионного обмена в настоящей работе позволил избежать разрушения кристаллов даже у наименее стойких в кислой среде цеолитов.

Исследование полученных циркониевых цеолитов проводили различными методами: адсорбционными, химическими, рентгеновским фазовым анализом, термографическим и ИК — спектроскопическим. На основании данных химического анализа исходных цеолитов и их ионообменных форм удалось установить, что ионы циркония вводятся в состав цеолитов взамен ионов натрия, и при модифицировании цеолитов типа NaA и NaU, у которых в качестве катионов, компенсирующих отрицательный заряд полимерного алюмокремниевго аниона присутствуют только ионы натрия, и при модифицировании Z — цеолита и эрионита, содержащих в исходной форме как ионы натрия, так и ионы калия. Причем, установлено, что ионный обмен натрия на цирконий происходит в результате замены $4\text{Na}^+ \rightarrow \text{Zr}^{4+}$,

Цеолитную структуру синтезированных образцов с разной степенью обмена $\left(\frac{[\text{Zr}]}{[\text{Zr}] + [\text{Na}]} \leq 1 \right)$ анализировали рентгенографически. Было установлено, что во всех случаях образцы сохраняют свою кристаллическую структуру.

В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. П. Нестеренко,
Л. С. Струкач

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Изложены результаты исследования по получению прямым синтезом из щелочных алюмосиликатных систем в гидротермальных условиях высококремнеземных цеолитов, имеющих в своем составе цирконий.

Для определения возможности получения цирконийсодержащих цеолитов и выбора оптимальных условий синтеза были исследованы факторы, влияющие на процессы кристаллизации цеолитов. Было изучено влияние pH среды, состава исходного щелочного алюмосиликатного геля, условий смешения, температуры и продолжительности кристаллизации.