

УДК 541.183.02; 546.865

Изучение процессов окисления и модификации углеродного композиционного материала гидролизованнми соединениями сурьмы (V)

И. В. ШЕМЯКИНА¹, Л. М. ЛЕВЧЕНКО², В. В. МУХИН¹, Е. Э. ЮРЛОВА¹¹ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»,
ул. Б. Хмельницкого, 94, Новосибирск 630110 (Россия)

E-mail: or@nccr.ru

²Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: luda@che.nsk.su

(Поступила 02.02.04; после доработки 02.06.04)

Аннотация

Изучены процессы окисления и модификации углеродного композиционного материала марки «Техносорб». Окисленные и модифицированные гидролизованнми соединениями сурьмы (V) углеродные материалы (НУМС-О, НУМС-Sb) изучены методами термического анализа, рентгеновской дифракции. Установлено, что на поверхности НУМС-О можно синтезировать сурьмяную кислоту, как в кристаллической, так и в аморфной форме, в зависимости от температуры окисления углеродной поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Для решения одной из важнейших проблем химической промышленности – получения особо чистых литиевых солей – необходимо извлекать примеси до уровня $(10-0.05) \cdot 10^{-6} \%$.

Селективное извлечение примесей металлов (натрия, кальция) из концентрированных растворов хлорида лития возможно лишь при использовании адсорбционного метода, где решающим является применение того или иного сорбента. Поэтому разработка новых сорбентов, селективных по щелочным и щелочно-земельным металлам, особенно по натрию и кальцию, приобретает актуальное значение. Создание сорбента предполагает как выбор основы, так и проведение последующих процессов модификации этой основы.

Для разработки технологических методов получения сорбентов, селективных по щелочным и щелочно-земельным металлам, в качестве основы выбран углеродный материал, выпускаемый омским Конструкторско-технологическим институтом технического углерода

СО РАН (КТИТУ). Синтетический углеродный композиционный материал марки «Техносорб» (УКМ) в отличие от известных активированных углей обладает рядом преимуществ, а именно: большей удельной поверхностью, высокой механической прочностью, чистой структурой по микропримесям, мезопористой структурой.

Известно, что окисленный уголь ведет себя как своеобразный катионит в Н-форме. Впервые образование катионообменной модификации активного угля при окислении воздухом обнаружили в 1929 г. авторы [1, 2]. Было показано, что углеродные сорбенты с катионообменными свойствами могут быть полученными при обработке активного угля окислителями в газовой и жидкой фазе [3, 4]. Поэтому подбор режимов и способов окисления углеродной поверхности был первым этапом исследования УКМ.

Поскольку сама окисленная углеродная основа не является селективным сорбентом, то необходимо было изучить процессы модификации НУМС-О гидролизованнми со-

единениями сурьмы (V) с целью получения сорбентов, обладающих большой поглотительной способностью по натрию и кальцию.

Выбор сурьмы (V) в качестве модификатора гидролизованных соединений объясняется образованием труднорастворимых соединений щелочных металлов. Прочность поверхностных комплексов такова, что некоторые модифицированные с помощью Sb(V) окисленные угли могут быть использованы для очистки концентрированных растворов LiOH и LiCl от примесей металлов [5–9].

Описаны способы получения селективных сорбентов с использованием гидролизованных соединений сурьмы в качестве модификатора, нанесенного на различную основу (цеолит, силикагель, оксид алюминия, ионообменные смолы), и последующим применением этих сорбентов для очистки хлоридных растворов лития от примеси натрия [10, 11]. Поглотительная способность сорбентов по натрию зависит от структуры гексагидрососурьмяной кислоты.

В настоящее время аморфные и кристаллические водные оксиды пентавалентной сурьмы, или так называемые гидролизованные соединения сурьмы, изучены достаточно хорошо [12–21]. Известно, что гексагидрососурьмяная кислота существует в виде $n\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ [14, 19, 21]. Кроме того, различают аморфную полисурьмяную кислоту состава $\{\text{H}[\text{SbO}_{x/2}(\text{OH})_{x-6}]\}_n$ и кристаллическую полисурьмяную кислоту (СКК) – $\{\text{H}[\text{SbO}_{6/2}]\}_n$. Однако форма существования сурьмяной кислоты на углеродном материале до настоящего времени неизвестна, хотя от этого существенно зависит сорбционная способность по натрию.

Цель настоящего исследования – изучение свойств окисленных и модифицированных углеродных сорбентов (НУМС-О и НУМС-Sb) гидролизованными соединениями сурьмы (V) при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для получения сорбентов использовали углерод-углеродный композиционный материал (УМ) марки «Техносорб-1» (ТУ-038-41538–94) производства КТИТУ со

следующими характеристиками: насыпная плотность $\rho = 0.45\text{--}0.68 \text{ г/см}^3$, суммарный объем пор $V_{\Sigma\text{пор}} = 0.71\text{--}1.1 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $A_{\text{уд}} = 400\text{--}450 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц 1–1.2 мм.

Навески УМ окисляли в течение 1 ч в токе воздуха со скоростью 15–20 л/мин в печи Nabertherm марки L9/12/S27 с терморегулировкой. Заданный интервал температур составлял 200–600 °С с шагом в 50 °С. После охлаждения на воздухе образцы взвешивали для определения угара. Получены образцы НУМС-О (окисленные) при температурах 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 °С.

Для изучения последующего процесса модификации различных НУМС-О гидролизованными соединениями сурьмы (V) использовали пентахлорид сурьмы (V).

Синтез пентахлорида сурьмы (V) проводили согласно [22]. При хлорировании металлической сурьмы в зависимости от температуры и скорости пропускания хлора образуется смесь SbCl_5 и SbCl_3 , которую можно использовать в качестве исходной для получения хлорида сурьмы (V):



Хлорировали небольшие количества сурьмы в трехколенной трубке. Навеску сурьмы помещали в первое колено. Образующаяся при небольшом нагревании в токе хлора смесь хлоридов перегонялась во второе колено трубки. После окончания процесса хлорирования через трубку еще некоторое время пропускали хлор. Образовавшийся хлорид сурьмы (III) переходил в хлорид сурьмы (V), жидкий при комнатной температуре.

Хлор получали электролизом раствора хлорида натрия, очищали и осушали, пропуская его через гидрозатвор и концентрированную серную кислоту. Жидкий хлорид сурьмы собирали в специальную склянку с притертой пробкой.

Процесс модификации всех НУМС-О проводили с использованием SbCl_5 в одинаковых условиях. В конические колбы вместимостью 50 см³ помещали навески (5.0 г) образцов, затем добавляли по 2.336 г (объем 1 см³) SbCl_5 . Через 20 мин добавляли 1 см³ дистиллированной воды, колбы закрывали пробками и оставляли на неделю. Затем образцы НУМС-Sb

сушили при температуре 80–100 °С в течение 3–4 недель. После чего НУМС-Sb несколько раз промывали порциями дистиллированной воды при соотношении т : ж = 1 : 100, затем высушивали при температуре 100–110 °С в течение 4–5 ч. После охлаждения образцы взвешивали и хранили в полиэтиленовых баночках с завинчивающимися крышками.

Полученные сорбенты ряда НУМС-О и НУМС-Sb изучали с использованием методов термического и рентгенофазового анализа.

Термический анализ выполнялся на термоанализаторе ТА-4000 фирмы Mettler (Германия) с регистрацией кривых изменения массы (ТГ), первых производных от кривых потери массы (ДТГ), кривых изменения энтальпии ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) и скорости изменения энтальпии (первая производная ДСК по времени). Скорость нагрева образцов составляла 10.0 °С/мин, температурный диапазон – до (600 ± 0.2) °С. Диапазон взвешивания 0–150 мг с точностью 0.01 мг. Для получения кривой ТГ использовали тигель из оксида алюминия вместимостью 40 мл. Для измерения тепло-

ТАБЛИЦА 1

Содержание гидролизированных соединений сурьмы (Sb_{aq}) в НУМС-Sb при различных температурах окисления НУМС-О. $m_{НУМС-О} = 5.00$ г

$T_{ок}$, °С	Масса, г		Содержание Sb_{aq} , %
	НУМС-Sb	Sb_{aq}	
Исходный	6.90	1.90	38.0
200	6.70	1.70	34.0
250	6.86	1.86	37.2
300	6.77	1.78	35.6
350	6.86	1.86	37.3
400	6.21	1.21	24.3
450	6.52	1.52	30.3
500	6.61	1.61	32.2
550	6.85	1.85	37.0
600	6.69	1.69	33.8

вого эффекта ДСК использовали алюминиевый тигель, эталоном служил пустой алюминиевый тигель. Измерения ТГ и ДТГ проводили на воздухе, ДСК – в герметично закрытом тигле без доступа воздуха (герметичность достигалась завальцовкой крышки тигля).

Рентгенофазовый анализ НУМС-О и модифицированных НУМС-Sb проводили на рентгеновском аппарате ДРОН-3, скорость съемки 2 °С/мин, при использовании CuK_{α} -излучения. Образцы измельчали в агатовой ступке и смешивали со связующим компонентом (использовали медицинский вазелин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа, термического и рентгенографического исследований НУМС-О и НУМС-Sb при различных температурах приведены в табл. 1–3 и на рис. 1–6.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что содержание гидролизированных соединений сурьмы (V) на сорбенте варьируется от 38 до 24 %. Наименьшее количество гидролизированных соединений сурьмы (V) наблюдалось на сорбенте, окисленном при 400 °С.

В табл. 2 приведены максимумы температуры экзотермических эффектов НУМС-О, НУМС-Sb и потери массы при этих эффектах.

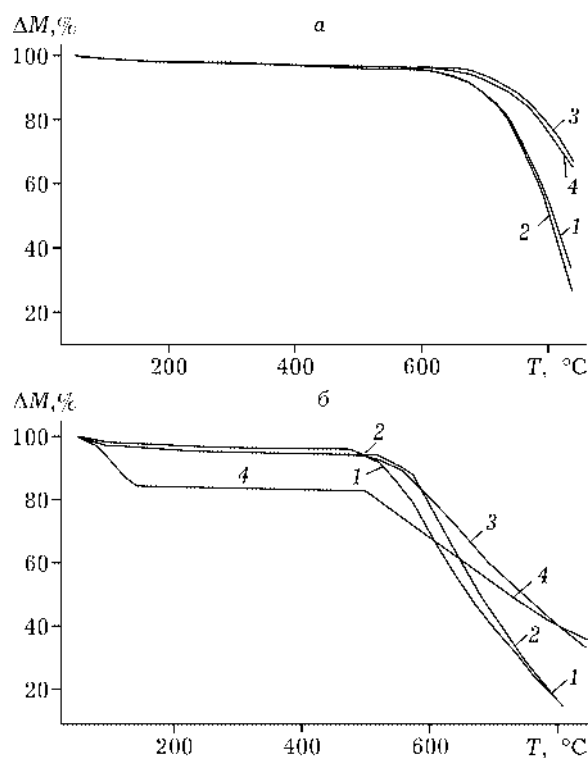


Рис. 1. Кривые потери массы НУМС-О (а) и НУМС-Sb (б) при различных температурах: 1 – исходный, 2 – $T = 200$ °С, 3 – $T = 350$ °С, 4 – $T = 400$ °С.

ТАБЛИЦА 2

Потери массы при максимумах экзоэффектов (T_1 , T_2) НУМС-О и НУМС-Sb

$T_{ок}$, °C	НУМС-О				НУМС-Sb			
	T_1 , °C	Δm_1 , %	T_2 , °C	Δm_2 , %	T_1 , °C	Δm_1 , %	T_2 , °C	Δm_2 , %
Исходный	74.5	0.91	664.0	3.0	100.0	3.84	420.0	6.0
200	75.6	0.91	664.0	3.0	102.6	3.83	438.0	6.0
250	Нет четкого пика		649.0	3.54	78.8	2.92	507.5	7.54
300	Нет четкого пика		641.7	2.9	78.8	2.26	526.0	8.93
350	70.0	0.25	605.0	1.6	90.0	2.95	475.0	7.83
400	70.0	0.29	610.0	2.0	113.3	8.3	495.0	17.5
450	Нет четкого пика		614.0	3.65	71.5	3.04	439.0	9.96
500	Нет четкого пика		593.6	4.73	74.4	2.63	415.6	8.65

Анализ кривых потери массы НУМС-О и НУМС-Sb (см. рис. 1–3, а) показывает, что экзоэффекты НУМС-О происходят при максимумах температуры от 70 до 76 °C и потери массы составляют от 0.25 до 0.91 % от исходной массы навески. Второй экзоэффект наблюдается при максимумах температуры от 605 до 664 °C и потери массы составляют от 1.6 до 3.0 %.

Совершенно другая картина наблюдается на термограммах модифицированных образ-

цов НУМС-Sb (см. рис. 1–3, б). Максимумы температуры первых экзоэффектов наблюдаются в интервале 71.5–113.3 °C, т. е. при более высоких температурах, и потери массы составляют от 2.5 до 8.2 %, что связано, по-видимому, с потерей влаги гидролизованнми соединениями сурьмы. Максимумы вторых экзоэффектов отмечены в интервале от 415.6 до 526 °C, что ниже, чем у немодифицированных образцов, и потери массы составляют от 6.0 до 17.5 %. Повышение максимума

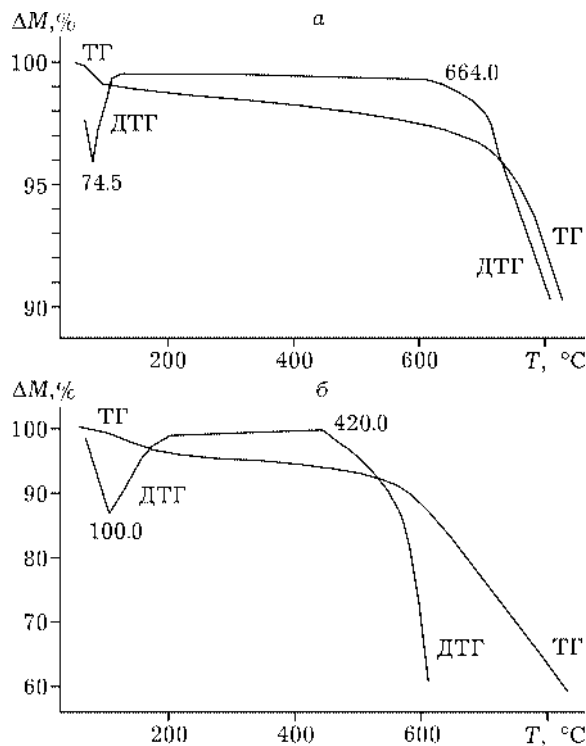
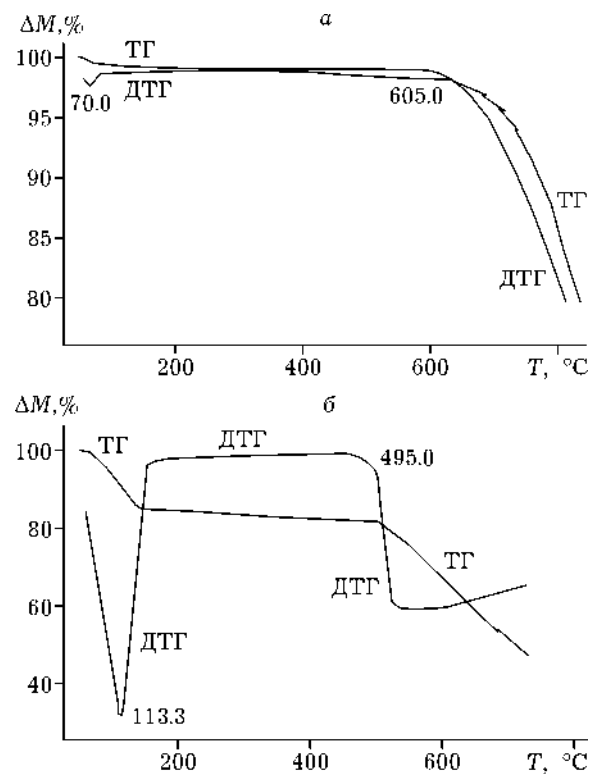


Рис. 2. Дериватограммы УМ (а) и НУМС-Sb (б).

Рис. 3. Термограммы НУМС-0₄₀₀ (а) и НУМС-Sb₄₀₀ (б).

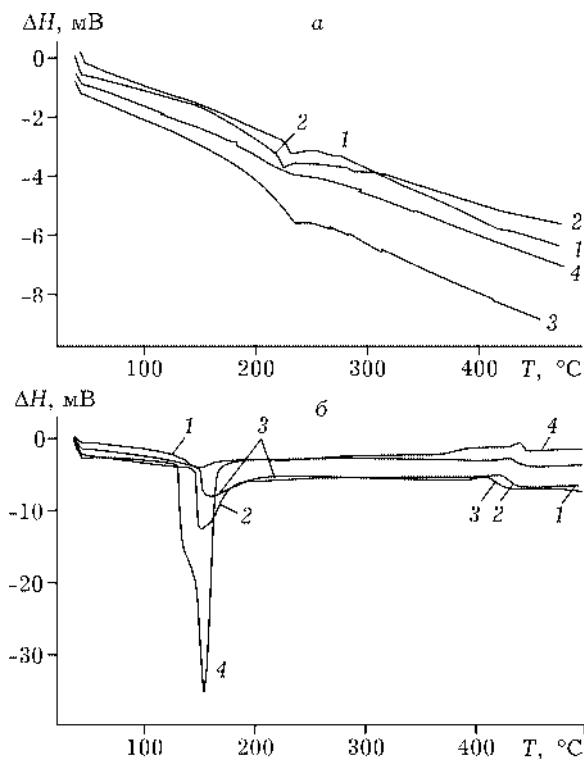


Рис. 4. Кривые изменения энтальпии для образцов НУМС-О (а) и НУМС-Sb (б): 1 – исходный; 2 – $T = 200^\circ\text{C}$; 3 – $T = 350^\circ\text{C}$; 4 – $T = 400^\circ\text{C}$.

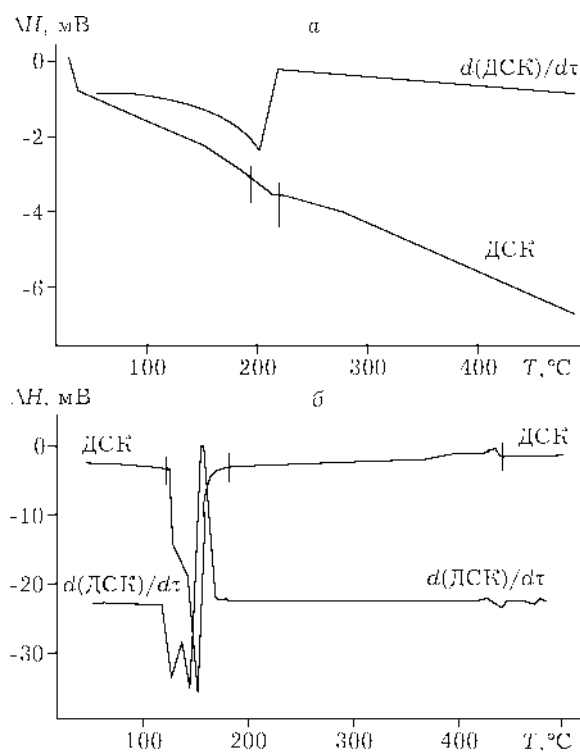


Рис. 5. Кривые изменения энтальпии (1) и первой производной по времени (2) для образцов НУМС-О₄₀₀ (а) и НУМС-Sb₄₀₀ (б).

температуры первого экзоэффекта и снижение максимума температуры второго экзоэффекта на модифицированных образцах связано с наличием на поверхности углерода модифицированных соединений сурьмы. Вначале они закрывают поверхность и предотвращают разрушающие окислительные процессы на углеродной поверхности, а затем ускоряют эти процессы, отрываясь от нее и захватывая поверхностный кислород.

Образец НУМС-Sb, окисленный при $T = 400^\circ\text{C}$ (см. рис. 3, б), при температуре экзотермического эффекта, равной 113.3°C , теряет по массе больше, чем остальные образцы. После второго экзотермического эффекта при $T = 495^\circ\text{C}$ образец теряет по массе 17.5% (см. табл. 2).

Кривые изменения энтальпии (ДСК) и первой производной по времени для НУМС-О и модифицированных образцов НУМС-Sb приведены на рис. 4, 5. Из рис. 4, а видно, что изменение энтальпии для образцов НУМС-О происходит в области температур от 203.8 до 227.6°C , для модифицированных образцов НУМС-Sb (см. рис. 4, б) – в интервале от 143.8

до 171.6°C , т. е. при более низких температурах.

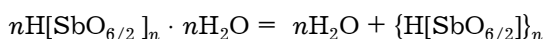
Согласно приведенным графикам и данным табл. 3, среди всех образцов выделяется образец НУМС-О₄₀₀, окисленный при температуре 400°C , и модифицированный на нем образец НУМС-Sb₄₀₀ (см. рис. 5). Во-первых, изменение энтальпии у НУМС-О₄₀₀ меньше, чем у остальных, что говорит о его однородно окисленной поверхности по сравнению с другими. Во-вторых, изменение энтальпии у образца НУМС-Sb₄₀₀ проходит в два этапа: на кривой первой производной ДСК по времени, т. е. скорости изменения энтальпии, очень хорошо видно наложение двух экзоэффектов – максимум первого при температуре 126.3°C , максимум второго при 148°C (см. рис. 5, б). Общее изменение энтальпии очень высоко по сравнению со всеми остальными образцами и составляет 233.6 Дж/г (см. рис. 4, б). Ступенчатое изменение энтальпии этого образца можно объяснить удалением воды из гидролизированных соединений сурьмы и образованием промежуточной устойчивой формы кристаллической сурьмяной кислоты,

ТАБЛИЦА 3

Характеристики изменения энтальпии ΔH и максимумы температуры экзотермических и эндотермических эффектов ($T_{\text{экз}}$, $T_{\text{энд}}$) для образцов НУМС-О и НУМС-Sb

$T_{\text{ок}}$, °C	НУМС-О		НУМС-Sb			
	$T_{\text{экз}}$, °C	ΔH , Дж/г	$T_{\text{экз}}$, °C	ΔH , Дж/г	$T_{\text{энд}}$, °C	ΔH , Дж/г
Исходный	227.8	0.9	143.8	25.8	427.7	7.0
200	219.8	1.1	145.3	49.3	419.5	2.0
250	203.8	0.6	171.6	15.9	389.6	12.7
300	205.8	1.0	163.7	11.0	379.8	2.7
350	227.6	0.8	149.6	46.6	407.5	8.1
400	211.8	0.6	148.0	233.6	435.9	3.7
450	207.7	1.4	155.8	26.9	407.7	2.9
500	207.8	1.8	165.6	35.1	383.5	1.3

а также, согласно [16], процессом поликонденсации полисурьмяной кристаллической кислоты:



Тот факт, что синтез полисурьмяной кислоты провели на поверхности композиционного углеродного материала за счет кислородсодержащих радикалов [18–20, 22], сыграло определенную роль в ускорении процессов отщепления влаги, поликонденсации и получения на углеродной поверхности поликристаллической сурьмяной кислоты.

Сравнивая полученные нами результаты с литературными данными [23, 24], где исследовались чистые образцы полисурьмяных кислот, можно сказать, что на образце НУМС-Sb, окисленном при $T = 400$ °C, синтезирована поликристаллическая форма сурьмяной кислоты, так как основой синтеза послужила углеродная поверхность, которая и определила ход кривых ТГ и ДСК в сравнении с чистыми образцами поликристаллической сурьмяной кислоты.

На образцах НУМС-Sb, исходных и окисленных при температурах 200–350, 450, 500 °C, с учетом специфики углеродной поверхности синтезировалась аморфная форма сурьмяной кислоты. Пики на кривых ДСК имеют широкую, невысокую форму, похожую на форму кривых ДТА для чистой аморфной формы сурьмяной кислоты. Объяснить этот факт можно формированием на образцах НУМС неоднородно окисленной поверхности (большие экзотермические эффекты на кривых ДСК), т.

е. образованием больших количеств кислородсодержащих радикалов, а это мешает получению кристаллической формы сурьмяной кислоты на поверхности НУМС через кислородные мостики.

На дифрактограммах образцов НУМС-О (см. рис. 6, а) показано изменение межплоскостных расстояний в процессе окисления УМ. Основной пик исходного УМ приходится на угол измерения $2\theta = 12.6$, что соответствует межплоскостному расстоянию 3.5310 Å. После нагревания УМ при $T = 200$ – 350 °C межплоскостное расстояние остается прежним. Нагревание образца УМ при $T = 400$ °C приводит к увеличению межплоскостного расстояния до 3.589 Å, при 450 °C – снова к “сжатию” межплоскостного расстояния до 3.505 Å. Можно предположить, что в процессе окисления при температуре 400 °C происходит максимальное насыщение поверхности кислородом, которое способствует увеличению межплоскостного расстояния вследствие образования кислородсодержащих радикалов. Возможно, этот факт и сыграл важную роль в формировании кристаллической формы сурьмяной кислоты именно на образце НУМС-0₄₀₀ (см. рис. 6, б). Структура графита состоит из связанных между собой слоев шестичленных колец, что в совокупности с максимальным насыщением кислородом на углеродной поверхности способствует формированию кристаллической структуры сурьмяной кислоты, имеющей в основе шестичленную ячейку.

Нагревание УМ выше температуры 400 °C ведет к выгоранию углеродного материала и

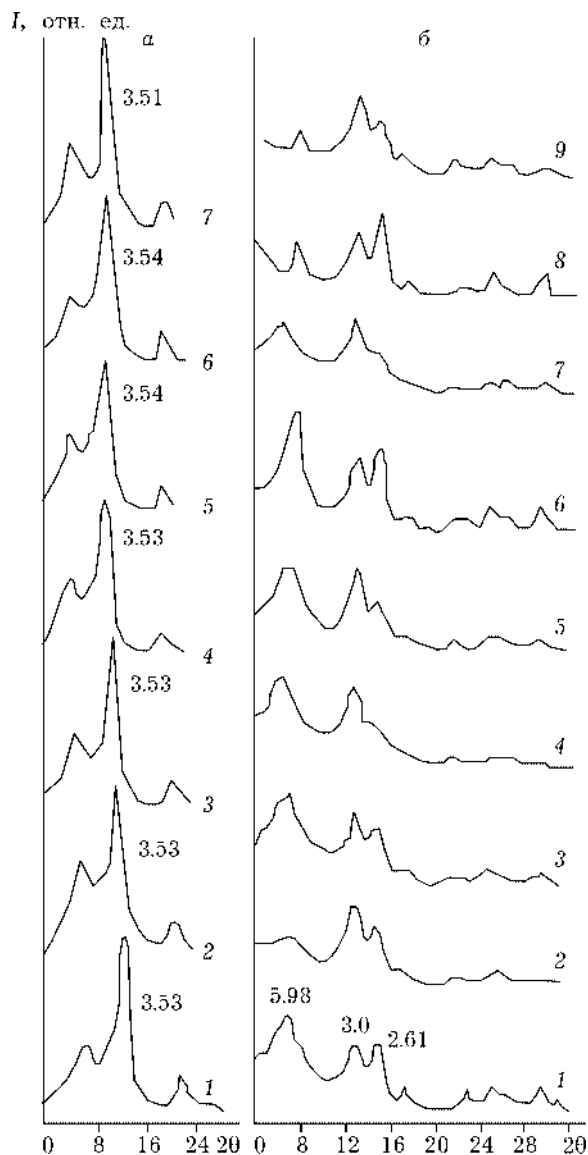


Рис. 6. Дифрактограммы НУМС-О (а) и НУМС-Sb (б): 1 – исходный; 2 – $T = 200$ °C, 3 – $T = 250$ °C, 4 – $T = 300$ °C, 5 – $T = 350$ °C, 6 – $T = 400$ °C, 7 – $T = 450$ °C, 8, 9 – НУМС-Sb после нагревания при $T = 150$ °C.

выделению максимально окисленного углерода в виде его оксидов.

На всех других образцах НУМС-О образуется тонкая пленка аморфной сурьмяной кислоты, которая повторяет “рельеф” поверхности углеродного материала (см. рис. 6, б, кривые 1–7). На рис. 6, б (кривые 8, 9) представлены дифрактограммы образцов НУМС-Sb (модифицированные на образцах НУМС- O_{200} и НУМС- O_{400}) после нагревания при $T = 150$ °C. Рентгенофазовый анализ показал, что после нагревания НУМС-Sb первоначально сформирова-

ровавшаяся форма гидролизованного соединения сурьмы не изменяется, т. е., если на поверхности образцов УМ, НУМС- O_{200} , НУМС- O_{350} , НУМС- O_{450} , НУМС- O_{500} сформировалась аморфная форма сурьмяной кислоты, то и после нагревания при температуре 150 °C она сохраняется, но при этом происходит ее поликонденсация с потерей влаги. На образце НУМС- O_{400} сразу сформировалась кристаллическая форма сурьмяной кислоты, и после нагревания до температуры первого экзотермического эффекта кристаллическая форма сурьмяной кислоты сохранилась, но при этом произошла поликонденсация и потеря воды из кислоты с образованием $(Sb_2O_5)_n$. Сопоставляя результаты термогравиметрического и рентгенофазового анализа, можно сделать вывод о том, что на образце НУМС- O_{400} образовалась кристаллическая форма сурьмяной кислоты $Sb_2O_5 \cdot 3.845 H_2O$. Из данных дифрактограмм следует, что, если чистые формы, например аморфная сурьмяная кислота, могут при нагревании или длительном хранении кристаллизоваться и переходить в кристаллическую форму, то формы кислоты, полученные на окисленной поверхности углеродного материала, остаются неизменными (рентгенограммы были сняты на свежеполученных образцах и на образцах после 1.5 лет хранения).

ВЫВОДЫ

1. На поверхности окисленного пористого композиционного углеродного материала (НУМС) можно синтезировать сурьмяную кислоту, как в кристаллической, так и в аморфной форме, в зависимости от температуры окисления углеродной поверхности.

2. Форма полученной сурьмяной кислоты на окисленной углеродной поверхности со временем или с нагреванием до 150 °C не изменяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 М. Дубинин, *Z. Phys. Chem.*, 140 (1929) 81.
- 2 Н. К. Kruyt, G. S. de Kadt, *Koll. Z.*, 47 (1929) 44.
- 3 R. N. Swith, J. Duffield, R. A. Pierotti, J. Mooi, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 495.
- 4 U. Hofmann, G. Ohlerich, *Angew. Chem.*, 62 (1950) 16.
- 5 Л. М. Левченко, В. Н. Митькин, Т. Н. Денисова и др., Исследования процессов извлечения кальция и натрия

- из растворов литиевых солей на новых типах модифицированных углеродных сорбентов: Тр. 2-го Международ. сем. "Углеродные адсорбенты", Кемерово, 2000, с. 160–163.
- 6 Л. М. Левченко, В. Н. Митькин, В. Е. Керженцева и др., Исследование нанофазных полимеров сурьмяной кислоты, нанесенных на гидрофобные и гидрофильные матрицы: Тр. междунар. конф. "Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами", Ташкент, 2003, с. 123–136.
- 7 Л. М. Левченко, В. Н. Митькин, В. Е. Керженцева и др., Новые типы углеродсодержащих сорбентов для извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов из технологических растворов и перспективы их применения для сорбции радионуклидов из жидких отходов: Материалы 7-й науч.-практ. конф. Сибирского хим. комбината в 4-х частях, ч. 3, изд. СГТИ, Северск, 2003, с. 91–95.
- 8 Л. М. Левченко, В. Н. Митькин, В. Е. Керженцева и др., Роль координационных соединений в процессах очистки литийсодержащих растворов на новых синтетических углеродных сорбентах, Междунар. Чугаевская конф. по координац. химии, Киев, 2003, с. 92–94.
- 9 И. В. Шемякина, Л. М. Левченко, В. В. Мухин, В. Н. Митькин, Процессы комплексообразования на угольной поверхности, Тез. докл. Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии, Казань, 2003, с. 463.
- 10 Pat. 4929588 US, 1990; Pat. 4859343 US, 1989.
- 11 Pat. 4590175 US, 1986.
- 12 J. Lefebvre, *Compt. rend.*, 260 (1965) 5575.
- 13 M. Abe, T. Ito, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 87 (1966) 1174.
- 14 M. Abe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41 (1979) 85.
- 15 Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, В сб.: Ионный обмен и ионометрия, изд-во ЛГУ, Ленинград, 1979, т. 2, с. 21.
- 16 Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, 2 (1979) 32.
- 17 Н. С. Григорова, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, 1 (1976) 81.
- 18 Ф. А. Белинская, Л. А. Карманова, Там же, 1 (1976) 58.
- 19 Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, 10 (1969) 97.
- 20 Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, 22 (1976) 100.
- 21 D. V. S. Yain, A. K. Banerjee, *J. Inorg. Chem.*, 19 (1961) 177.
- 22 Руководство по неорганическому синтезу, Под ред. Г. Брауэра, Мир, Москва, 1985, т. 2, с. 632–633.
- 23 Б. Г. Новиков, Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, *РЖХ*, XX, 6 (1975) 1566.
- 24 M. Abe, *Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials*, Institute of Technology Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan, vol. 13, No. 4, 1978, p. 347.