

## ШАРУВАТІ ОКСИДИ $Zn_{6-x}Cu_xAl_2(CO_3)_xH_2O$ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Жолт Кормош<sup>1</sup>, Дарія Гришук<sup>1</sup>, Оксана Юрченко<sup>1</sup>, Наталія Кормош<sup>2</sup>,  
Світлана Боркова<sup>3</sup>, Тетяна Савчук<sup>1</sup>, Світлана Корольчук<sup>1</sup>, Магда Блащук

<sup>1</sup>Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк,  
Україна; kormosh@vnu.edu.ua

<sup>2</sup>Волинський медичний інститут, бул. Лесі Українки, 2, м. Луцьк, Україна

<sup>3</sup>Ківерцівський фаховий медичний коледж, вул. Київська, 4, м. Ківерці, Україна

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) – клас сполук, представлений як мінералами (надгрупа гідроталькиту), так і їх синтетичними аналогами із загальною хімічною формулою  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{q+}(X^{n-})_{q/n} \cdot yH_2O$ , де  $M^{2+}$  і  $M^{3+}$  – катіони металу,  $X$  – аніон [1-5]. У якості катіонів використовуються практично будь-які дво- та трьохвалентні метали:  $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Pt^{2+}$  і  $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}$ , а аніоном може виступати практично будь-який аніон або аніонний комплекс.

Згідно офіційної номенклатури, введеної Ст. Дж. Міллсом з співавторами в 2012 році [5] і після визнання джембориту не приналежним до шаруватих подвійних гідроксидів в надгрупу гідроталькиту включили 42 мінерали, об'єднаних в 8 груп: гідроталькиту, квінтиніту, фужериту, вудвардиту, глаукокериніту, вермландиту, куальстибіту та гідрокалюміту [5]. До виходу номенклатури дані мінерали описувалися в літературі під назвами «гідроталькити», «група гідроталькиту» або «група гідроталькиту-манасеїту», шаруваті подвійні гідроксиди, «аніонні глини», останнє вказує на шарувату структуру і аніонообмінні властивості.

Шаруваті подвійні гідроксиди структурно схожі з мінералом бруситом  $Mg(OH)_2$ . Бруситова структура складається з шарів, пов'язаних по ребрах октаєдрів  $Mg(OH)_6$ , кожен атом Mg пов'язаний з шістьма гідроксильними групами, тоді як кожна гідроксильна група пов'язана з трьома катіонами, в цілому, шари електронейтральні і чергуються в напрямку (001). У кристалічних структурах ШПГ бруситова позиція  $Mg^{2+}$  зайнята як дво-, так і тривалентними катіонами, що надає гідроксильному шару позитивний заряд, який компенсується аніонними групами, розташованими в міжшаровому просторі. Склад ШПГ може змінюватися в широкому діапазоні, шарувата структура цих сполук має безліч варіантів укладання шарів, завдяки чому утворюються різні політипії.

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) – клас сполук, що притягає увагу мінералогів, кристалографів, хіміків і матеріалознавців, зважаючи на їх широке застосування в різних сферах сучасної індустрії. У промисловості використовуються синтетичні тонкодисперсні порошки, прототипами яких служать природні мінерали. Такі характеристики як впорядкування всередині катіонних шарів, розподіл заряду, хімізм, політипія, склад міжшарового простору виявляють вплив на фізичні властивості матеріалів на основі ШПГ. Шаруваті кристалічні структури з позитивним зарядом міжшару досить широко поширені, що не можна сказати про мінерали і з'єднання з негативно зарядженим міжшаром [3]. При певних умовах, аніонні групи здатні до обміну, крім цього широкий ряд аніонів може бути інтеркальований (зворотна вставка молекули або групи в проміжку двома іншими молекулами або групами) в міжшаровий простір в процесі синтезу, включаючи органічні сполуки, які найчастіше мають негативний заряд.

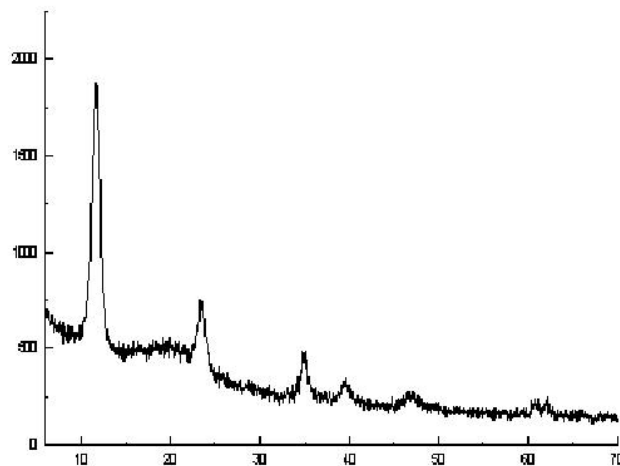
Практично немає обмежень щодо природи аніона за умови, що він не утворює комплексу з катіонами. Завдяки цьому синтетичні матеріали такого типу демонструють широкий спектр властивостей, що і зумовлює підвищений інтерес до представників цього класу сполук.

Різними методами, зокрема методом співосадження, індукованого гідролізу, реконструкції та аніонообміну синтезують дані сполуки зі зміненими фізико-хімічними характеристиками. Однак співосадження при фіксованому рН є найчастіше використовуваним методом. Даний метод дозволяє отримувати ШПГ різного катіонного і аніонного складу. Механізм співосадження полягає в конденсації гексааквакомплексів металів в розчині з утворенням бруситоподібних шарів з рівномірним розподілом, як катіонів металів, так і сольватованих міжшарових аніонів.

Різноманітність властивостей, завдяки широкій можливості варіювання їх складу, є перспективним в плані аналітичного застосування.

Методом співосадження аквакомплексів  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Al^{3+}$  в присутності карбонат- та гідроксид-іонів із нітратних розчинів синтезовані зразки Zn/Cu/Al-гідроталькітів різного складу, які ідентифіковані методом рентгенофазового аналізу.

Дифрактограми синтезованих зразків свідчить про те, що вони мають гідроталькітну структуру. Зразки розтирали до порошкоподібного стану і готували з них твердоконтактні потенціометричні сенсори, які досліджувались на чутливість до аніонів. Встановлено, що варіювання співвідношення Zn/Cu у зразках призводить до зміни чутливості створених сенсорів по відношенню до хромат-, селеніт-, селенат-, хромат-, нітрат-іонів.



## References:

1. Rives V. (ed.) Layered double hydroxides: present and future. New York: Nova Science Publishers, Incorporated. 2001. 493 p.
2. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides. Struct. Bond (Duan X. and Evans D.G., editors). Springer, Berlin. 2006. Vol. 119. P. 1-87.
3. Britvin S.N. Structural Diversity of Layered Double Hydroxides. Minerals as Advanced Materials I (Krivovichev, S.V. editor). 2008. P. 123-128.
4. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 2. Quintinite-1M: first evidence of monoclinic polytype in  $M^{2+}$ - $M^{3+}$  layered double hydroxides. Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74(5). P. 833-840.
5. Mills S.J., Christy A.G., Génin J-M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. Mineralogical Magazine. 2012a. Vol. 76. P. 1289-1336.