وحل الهيدروتالسيت الأنيوني

تحضير، خصائص وتطبيقات

نبذة تاريخية

لقد اتخذ البحث عن مركبات ومحفزات شبيهة للهيدروتالسيت مسارات متوازية حتى العام 1970، عند ظهور أول براءة اختراع أشارت بشكل خاص إلى بنية شبيهة للهيدروتالسيت كمنتج أمثل لتحضير محفزات الهدرجة (مرجع 1).

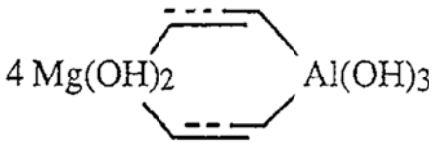
الهيدروتالسيتات (معدن يمكن سحقه بسهولة إلى مسحوق أبيض يشبه التلك، تم اكتشافها في السويد في عام 1842)، عبارة عن هيدروكسي كربونات الماغنيسيوم والألومنيوم، وتوجد في الطبيعة على شكل صفائح مسطحة وملتوية و/أو على شكل تكتلات ليفية.

في نفس الوقت الذي تم اكتشاف الهيدروتالسيت، تم إيجاد خليط آخر من هيدروكسي كربونات الماغنيسيوم والحديد، والذي أطلق عليه اسم pyroaurite (لأنه يشبه الذهب عند تسخينه) والذي عرف مؤخرا بأنه يتشابه في تركيبه مع الهيدروتالسيت ومعادن أخرى تحتوي عناصر مختلفة، عرفت جميعها بأن لها خصائص متشابهة.

الصيغة الأولية الصحيحة للهيدروتالسيت، $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O]$، ولمعادن مشابهة في شكلها، تم وضعها بواسطة E.Manasse، أستاذ في علم المعادن في جامعة فلورنس (إيطاليا)، والذي قام أيضا بأول تعريف بأن أيونات الكربونات كانت أساسية لهذا النوع من التركيب (مرجع 2). لقد كانت الفكرة السائدة في ذلك الوقت، والتي كانت ملحة للعديد من السنوات، أن مثل تلك المعادن تحتوي على خليط من الهيدروكسيدات.

وبالاعتماد على عرض أشعة اكس، اعتمد كل من Aminoff وBroome (مرجع 3) أن وجود نوعين من هيدروتالسيت متعدد الأنواع، الأول له تماثل على شكل منشور سداسي، والثاني تماثل سداسي الأضلاع، والذي أطلق عليه manasseite نسبة إلى Manasse.

وقد كان من الضروري انتظار بحث Frondel الذي قام به عام 1941 (مرجع 4)، بعنوان: "بنية وتشكيل مجموعات pyroaurite وSjögrenite" قبل معرفة العلاقة بين المعادن المتعددة الأنواع وتركيبها الحقيقي. لقد كان الخلط والشك من خلال عدم توافر بيانات كافية عن التركيب البلوري، والتي بدورها كانت نتيجة لتركيب غير عادي ومعقد لهذه المعادن، كما أنه في الحقيقة لم تكن دراسات كل من Aminoff، Manasse وBroome منتشرة. في عام 1942 قام Feitknecht (مراجع 5،6) بتركيب عدد كبير من المركبات لها بنية مشابهة للهيدروتالسيتات، والتي أطلق عليها اسم "doppelschichtstrukturen" أي (صفائح مزدوجة التركيب)، ثم أوضح بعد ذلك التركيب التالي:



لقد كانت فكرة Feitknecht مركبات تكوّن مركبات تم بناءها عن طريق طبقة من هيدروكسيد من كاتيون الأول، مرتبطة بطبقة من كاتيون الثاني. هذا الافتراض تم تنفيذه أخيرا بواسطة Allmann (مرجع 7) وTaylor (مرجع 8) باستخدام تحليل أشعة اكس لبلورات أحادية. وقد استنتجوا في الواقع أن الكاتيونين موجودان في نفس الطبقة وأيونات الكربونات والماء فقط توجد في الطبقة الداخلية.

بالتالي، فقد مر وقتا طويلا بين اكتشاف الهيدروتالسيتات وبين نشر تركيبها، عن طريق طبيعة القياس غير المتكافئ وعدم توافر بلورات كبيرة عند استخدام تحليل أشعة اكس. في الحقيقة، إن الأعمال المبكرة لكل من Allmann وTaylor تعاملت مع معدني pyroaurite وsjögrenite (بلورات أحادية كانت متوفرة)، أما الهيدروتالسيتات فقد تمت دراستها لاحقا.

في هذه الدراسة سوف نطلق عليها مسمى مركب شبيه الهيدروتالسيت، يتوافق مع مجموعات هيدروكسي كربونات لكل من pyroaurite وSjögrenite، وهذه المركبات كذلك أطلق عليها مركبات Feitknecht أو مزيج الهيدروكسيدات في الكثير من الدراسات. من وجهة نظر الكتّاب

للدراسة الحالية فإن السبب الرئيسي وراء استخدام الهيدروتالسيت كمرجع للكثير من التطبيقات لمثل تلك المركبات ارتبط في تطرق العديد منهم لخصائصها الكيميائية والفيزيائية بشكل موسع، أكثر من اهتمامهم للتركيبات الأخرى المشابهة، وأن الهيدروتالسيت يعتبر بسيطا و غير مكلف نسبيا عند تحضيره في المعمل (مرجع 23-9).

وقد بدا عمل ما على المحفزات بواسطة Zelinski وKommarewsky في عام 1924 (مرجع 24)، حيث عرفا أن الترسيب المشترك من Ni وAl أحدث نشاطا جيدا في تفاعلات الهدرجة، وبعد بضع سنوات قام Molstad وDodge (مرجع 25) بتحضير مزيج من Zn وCr لتكوين الميثانول.

وقد عرف أن عملية الترسيب المشترك هي واحدة من أكثر التقنيات إنتاجية والتي تعتمد على تحضير محفزات تعتمد على الفلزات الغير نبيلة. وتسمح هذه التقنية لمنتجات متجانسة أن تستخدم كمواد بادئة، حيث أن خلط عنصرين أو أكثر مع بعضها البعض بشكل جيد، مما يعطي تأثيرات أفضل.

وجدير بالذكر دراسات لمحفزات تعتمد على Ni وAl قام بها Milligan وRichardson (مرجع 26)، Langebeck (مرجع 27)، Dent وآخرون (مرجع 28)، Merlin وآخرون (مرجع 29) وRubinshtein وآخرون (مرجع 30) ومن المفيد أيضا أن نذكر براءة الاختراع (مرجع 31)، والتي تعاملت مع نفس المحفزات التي حضرت عن طريق الترسيب، في إشارة قوية أعطيت لتكوين المركب خلال مرحلة الترسيب المشتركة، فقد نتج مركبا عرف لاحقا على أنه أساس تحضير مركبات شبيهة بالهيدروتالسيت. وقد تم نسب كل من الاتزان الحراري و نشاط المحفز إلى طبيعة هذا المنتج.

لقد حان الوقت للاعتراف بحقيقة أن الراسب كان عبارة عن مركب يشبه في تركيبه للهيدروتالسيت. ففي عام 1970، ظهرت أول براءة اختراع تدعي أن مركبات شبيهة بالهيدروتالسيت تم الحصول عليها بالترسيب. ويمكن أن يكون منتجا جيدا لمحفزات الهدرجة (مرجع 1).

وقد أشارت الدراسات الأولى إلى أن المركبات الشبيهة للهيدروتالسيت ظهرت في عام 1971، والتي كتبت بواسطة Miata وآخرون، حيث تعاملت مع المحفزات القاعدية (مرجع 11)، أما في عام 1975 فقد قام Bröcher وKamempfer (مرجع 32)، بالتعامل مع محفزات الهدرجة

(على الرغم من أنه اعتمد في هذا السياق على مركب شبيه لمركب manasseite، وهو مركب متعدد الأنواع من الهيدروتالسيت، ويوجد فقط بشكله الطبيعي) وفي عام 1977 بواسطة Miyata (مرجع 33).

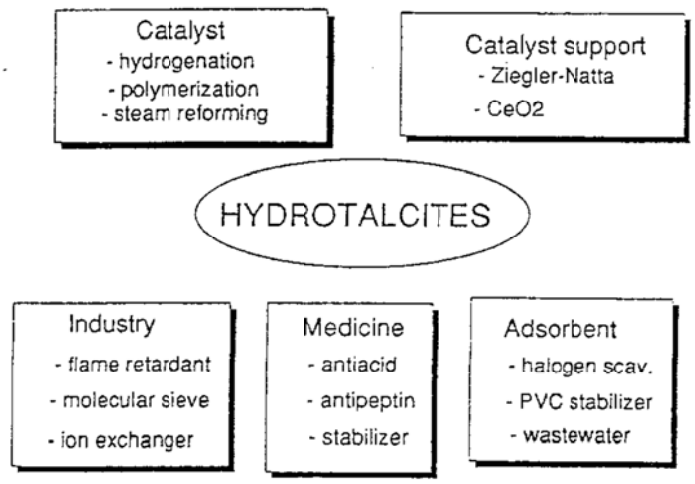
وقد بدأت هذه الدراسة عند معرفة أن مركبات شبيهة للهيدروتالسيت كانت قد عرضت للأشخاص الذين يعملون على المحفزات.

مقدمة

الوحل الأنيوني بطبقاته الطبيعية أو الصناعية تم مزجه مع الهيدروكسيدات مكونا انيونات متبادلة، حيث يعتبر معروفا بشكل أقل، وتنتشر في الطبيعة أقل من الوحل الكاتيوني. وتنتمي الهيدروتالسيتات إلى مجموعة الوحل الأنيوني، وسوف يتم استخدامها مرجعي للعديد من المركبات المتشابهة في الشكل والمختلفة في التركيب.

إن الوحل الأنيوني اعتمد على مركبات شبيهة الهيدروتالسيت أوجد العديد من التطبيقات العملية (أنظر الشكل 1). وقد استخدم الهيدروتالسيت على هذا النحو أو خصوصا بعد التكلس. إن الخصائص الأكثر اهتماما للأكسيدات والتي تم الحصول عليها بعملية التكلس هي:

1- مساحة سطح عالية.
2- خصائص قاعدية.
3- تكوين مزيج متجانس من الأكسيدات بحجم بلوري صغير جدا، ثابتة في عند المعالجة الحرارية، مما أدى إلى حدوث انخفاض طفيف و بلورة معدنية مستقرة حراريا.
4- " تأثير الذاكرة"، والتي تسمح بإعادة البناء، تحت ظروف معتدلة، من البنية الأساسية للهيدروتالسيت عند ارتباطها بالناتج من المعالجة الحرارية مع محاليل الماء المحتوية على أنيونات مختلفة.



شكل (1) رسم تخطيطي للتطبيقات المحتملة للمركبات شبيهة الهيدروتالسيت

إن الخصائص 1، 2 و3 وفرت تطبيقا في مجال التحفيز المتنوع (الهدرجة، إعادة التشكيل، المحفزات القاعدية و كمدعم). أما الخصائص 1، 2 و4 وفرت تطبيقات مثل كنس أيونات الكلور وتنقية الماء المحتوي على الأنيونات الملوثة (عضوية و غير عضوية).

لم تهتم الوثائق والدراسات التي تعاملت مع شبيه الهيدروتالسيت فقط بالتطبيقات الصناعية، ولكن أيضا تعتبر أمثلة حسنة لتحضير علمي للمحفزات.

لقد اعتمدت كل مراحل تحضير المحفز على المنتج شبيه الهيدروتالسيت (على سبيل المثال، اختيار التكوين الأمثل، طبيعة وكمية المثيرات، ظروف الترسيب، نوع الكاشف، العمر، الغسيل، وربما المعالجات الهيدروحرارية، الجفاف، التكلس والتنشيط)، و التي تحتاج على أسس كيميائية دقيقة لتفادي عدم التجانس و/أو العزل الكيميائي والذي يعتبر ضار بخصائص المركبات النهائية.

إن الجودة العالية للعمل الذي أنجزه العديد من العلماء جعل منه متعة عظيمة مما حث العلماء على العمل في هذا المجال.

مصطلحات

المصطلحات التالية سوف تستخدم للتذكير في هذه الورقة:

$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$ =هيدروتالسيت =HT

HTlc = مركب شبيه الهيدروتالسيت

$$= M(II)M(III)A\text{-}HT = [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}).mH_2O$$

حيث A= أنيون.

3. خصائص التركيب:

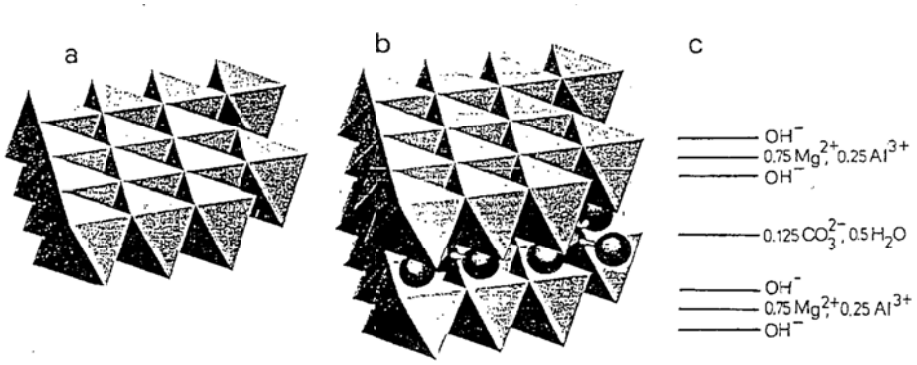
3.1 تركيب الهيدروتالسيت

لقد تمت أكثر الفحوصات التي أجريت على HTlc (عندما توفرت بلورات أحادية) بواسطة Allmann (مرجع 7-34) وبواسطة Ingran وTaylor (مرجع 35) على pyroaurite وsjögrenite بالتركيب التقريبي $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.H2O$، وبعد ذلك بواسطة Allmann (مرجع 36) على الهيدروتالسيت، وتمت مراجعة الدراسات بواسطة Allmann (مرجع 37) وTaylor (مرجع 14).

ومن الضروري لفهم هذه المركبات أن نبدأ من بنية البروسيت $Mg(OH)_2$، حيث الشكل ثماني السطوح من Mg^{+2} (6-أضعاف متناسقة من OH) متشاركة الحواف لتكون صفائح لانهائية. هذه الصفائح تتراص فوق بعضها البعض و تتماسك مع بعضها بروابط هيدروجينية (انظر الشكل 2a).

عند استبدال أيونات Mg^{+2} بأيون ثلاثي التكافؤ له نصف قطر لا يختلف كثيرا (مثل Fe^{+3} في pyroaurite وAl^{+3} في sjögrenite للحصول على الهيدروتالسيت على التوالي). فإن شحنة موجبة تنشأ في صفيحة الهيدركسيل. هذه الشبكة الموجبة الشحنة تعوضها أنيونات $(CO_3)^{-2}$، والتي تقع في الطبقة الداخلية بين الصفيحتين شبيهة البروسيت (انظر شكل 2b). في المنطقة الحرة في هذه الطبقة الداخلية يتخذ ماء التبلور مكانا له.

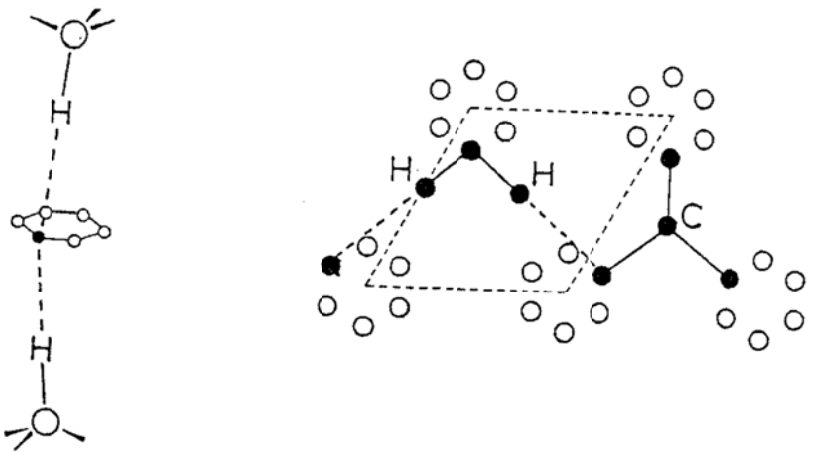
الطبقات الأساسية لبنية HTlc يمكن تحديدها عن طريق طبيعة الصفيحة شبيهة البروسيت، عن طريق موقع الأنيون والماء في المنطقة البينية وبواسطة نوع التراص لصفائح البروسيت.



شكل (2) (a) شبكة البروسيت (b) شبكة HTlc (c) موقع الذرة (مرجع 22)

إن الصفائح التي تحتوي على كاتيونات قد تكونت كما في البروسيت، عندما تملأ الكاتيونات عشوائيا الفجوات ثمانية السطوح في التكوينات الممتلئة بايونات OH^-.

الأنيون والماء الموجود بشكل عشوائي في الطبقة الداخلية، يتحرك بحرية تامة عن طريق كسر الروابط وتكوين روابط جديدة (كما في الماء السائل). إن ذرات الأكسجين في جزيئات الماء ومجموعات $(CO_3)^{-2}$ تتوزع تماما حول تماثل المحاور التي تمر خلال مجموعات الهيدروكسيل (على بعد 0.56 A) عن الصفيحة المشابهة للبروسيت المجاور (انظر الشكل 3).



شكل (3) موقع الذرات المتخللة بين الصفائح المشابهة للبروسيت (مرجع 14)

ترتبط هذه الهيدروكسيلات بمجموعات $(CO_3)^{-2}$ مباشرة أو عبر وسيط H_2O خلال جسور من الهيدروجين: $HO--OH--CO_3$ أو $OH--H_2O--CO_3--HO$ (مرجع 37). إن مجموعات $(CO_3)^{-2}$ تقع مستوية في الطبقة الداخلية والماء يرتبط بحرية تامة، ويمكن أن يكون منبوذا بدون تحطيم التركيب.

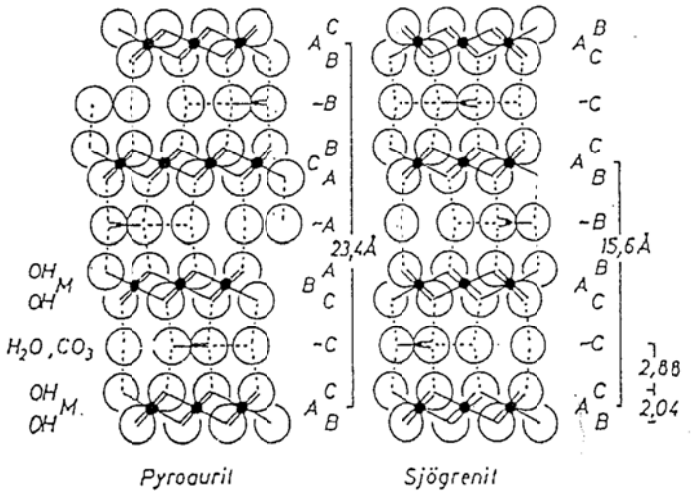
ويمكن للصفائح شبيهة البروسيت أن تتراص فوق بعضها البعض عن طريق تماثلين مختلفين، إما على شكل منشور سداسي أو مضلع سداسي. إذا اعتبرنا ABC محاور لثلاثة أصناف من مجموعات OH في الصفيحة الشبيهة للبروسيت، فإن التراص يكون بالتتابع -BC-CA-AB BC، وبالتالي لها ثلاث صفائح في الخلية الواحدة، أو BC-CB-BC مع صفيحتين في الخلية الواحدة مع تماثل مضلع سداسي (انظر الشكل 4). إن Pyroaurite والهيدروتالسيت يتبلوران في تماثل منشور سداسي 3R، و تكون معاملات وحدة الخلية a و'c=3c (حيث 'c هي سمك طبقة واحدة تكونت في الصفيحة المشابهة للبروسيت وطبقة داخلية واحدة).

Sjögrenite عبارة عن تركيب متعدد الأنواع من pyroaurite ويتبلور في تماثل مع 2H، ومعاملات الوحدة الخلية تكون a و'c=2c.

إن عينة من HTlc في تماثل المنشور السداسي وجدت أساسا في الطبيعة، المضلع السداسي المتعدد الأنواع ربما يكون مكون في وجود درجة حرارة عالية من تلك بتماثل المنشور السداسي.

في الحقيقة، إن تماثل المضلع السداسي تم اكتشافه من داخل بعض المعادن المتبلورة، بينما تماثل المنشور السداسي حافظ على الجزء الخارجي، هذا التكوين حصل من خلال تبريد المعدن، لكن عند وجود حاجز الطاقة يتكون المضلع السداسي والذي لا يستمر طويلا في درجة الحرارة المنخفضة (مرجع 4).

كما في جدول (1) وصف المعاملات الفيزيائية الأساسية و الشكل البوري لثلاث معادن، وجد تشابه بين pyroaurite، هيدروتاليسيت وطبيعة sjögrenite متعدد الأنواع.



شكل (4) تتابع لتراص HTlc بتماثلات مختلفة (مرجع 37).

جدول (1)

مقارنة بين المعاملات الفيزيائية والشكل البلوري لكل من pyroaurite، sjögrenite والهيدروتالسيت (مرجع 37).

	pyroaurite	sjögrenite	hydrotalcite
Spatial group	3R	2H	3R
a (Å)	3.11	3.11	3.05
c (Å)	23.41=3*c'*	15.61=2*c'*	22.81=3*c'*
c' (Å)	7.803	7.805	7.603
Z (mol/cell)	3/8= 3M	2/8= 2M	1/2= 3M
density (g cm^{-3})	2.13	2.11	2.09
n	1.564	1.573	1.523 to 1.531
n_E	1.543	1.550	1.519 to 1.529
interatomic distances, Å			
M-OH (6x)	2.065	2.06	2.03
OH-OH in interlayer 3x	2.72	2.72	2.67
6x	3.11	3.11	3.05
OH-H_2O	2.93	2.92	2.84
H_2O-CO_3 inside interlayer	2.76 to 3.11	2.76 to 3.11	2.71 to 3.05
angle OH-H_2O-OH, degrees	158	160	160
OH-OH in brucite sheet	2.04	2.04	2.00
OH-Z sheet-interlayer	2.88	2.88	2.80

3.2 معادن من مجموعات pyroaurite وsjögrenite

توجد العديد من المركبات في الطبيعة إما على شكل sjögrenite أو pyroaurite، وضع في جدول (2) الاسم، نوع التماثل (منشور سداسي، مضلع سداسي) ومعاملات الشبكة للمعادن المعروفة الأكثر شيوعا، والتي لها تقريبا نفس الصيغة $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$. المعادن الموجودة في جدول (2) لها نسبة $M(II)/M(III)=3/1$ (بالتالي فإن $x=M(III)/M(II)+M(III))=0.25$).

معادن أخرى عديدة معروفة لها تركيب HTlc لكن تختلف في القياس المكافئ، بوجود أكثر من أنيون وأكثر من كاتيونين، أو بوجود كمية صغيرة من الكاتيونات في الطبقة الداخلية و أيضا ببعض الترتيب للكاتيونات داخل الطبقات الشبيهة للبروسيت. معظم هذه المعادن وضعت في جدول (3).

جدول (2)

معاملات الشكل البلوري للمعادن المشابهة للصيغة: $M_6M_2(OH)_{16}CO_34H_2O$ (مرجع 38)

Name and chemical composition	Unit cell parameters a, Å	c, Å	Symmetry	Refs.
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3.054	22.81	3R	36
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3.10	15.6	2H	14
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4.5H_2O$	3.109	23.41	3R	37
Sjögrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4.5H_2O$	3.113	15.61	2H	37
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3.10	23.4	3R	4,14
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3.10	15.6	2H	4,14
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3,OH.4H_2O$	3.025	22.59	3R	39
Reevesite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3.08	22.77	3R	40,41
Desautelsite $Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3.114	23.39	3R	42

3.3 مركبات شبيهة للهيدروتالسيت لها الصيغة:

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}).mH_2O$$

إن الصيغة الموجودة بالأعلى تعكس محتويات ذرية لبنية العنصر لكل من تركيبتين متعددتي الأنواع. ويشير إلى أنه من الممكن تركيب عدد من المركبات المختلفة بالقياس المكافئ، للعناصر الطبيعية فإن قيمة x عادة تساوي 0.25، و أنيون الكربونات هو الأكثر شيوعا.

إنه من الممكن تركيب HTlc بالصيغة في الأعلى و بأكثر من معدنين و أنيونين.

إن طبيعة M(II)، M(III)، A^{n-} وقيم x، n وm الموجودة في تركيب HTlc سوف تتم مناقشتها بالتفصيل. في جدول (4) توجد قائمة من تركيبات HTlc، حيث أدرجت المراجع في العمود الأول و التي تشير إلى الدراسات التي وضعت خصوصا أو بشكل رئيسي لتركيب وخصائص HTlc، بينما في العمود الثاني أدرجت بعض الدراسات التي تصف مركبات HTlc النوعية التي استخدمت كمنتجات لتحضير المحفز، أو في تطبيقات أخرى.

جدول (3)

معادن لها تركيب HTlc، في عدة مواقع أكثر من تلك في جدول (2).

Minerals with an HTlc structure, with compositions other than those in Table 2.

Name and chemical composition	Unit cell *a*, Å	*c*, Å	Sym.	Ref.
Motukoreaite $NaMg_{19}Al_{12}(CO_3)_{6.5}(SO_4)_4(OH)_{54}.28H_2O$	3.062	33.51	3R	43,44
Wermlandite $Mg_7AlFe(OH)_{18}Ca(SO_4)_2.12H_2O$	3.1	22.57	2H	45
Meixnerite $Mg_6Al_2(OH)_{18}.4H_2O$	3.046	22.93	3R	46
Coalingite $Mg_{10}Fe_2CO_3(OH)_{24}.2H_2O$	3.12	37.5	3R	47
Chlormagaluminite $Mg_{3.55}Fe_{0.27}Na_{0.05}Al_{1.93}Fe_{0.07}Ti_{0.01}(OH)_{12}Cl_{1.48}(0.5CO_3)_{0.24}.2H_2O$	5.29	15.46		48
Carrboydite $(Ni,Cu)_{6.90}Al_{4.48}(OH)_{21.69}(SO_4,CO_3)_{2.78}.3.67H_2O$	9.14	10.34		49
Honessite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4.4H_2O$	3.08	25.98		41,50
Woodwardite $Cu_4Al_2(OH)_{12}SO_4.4H_2O$	3.07	10.9		51,52
Iowaite $Mg_4Fe(OH)_{10}Cl.3H_2O$	3.119	24.25	3R	53,54
Hydrohonessite $Ni_{5.43}Fe_{2.57}(OH)_{16}6.95H_2O(SO_4)_{1.28}.0.98NiSO_4$	3.09	33.4	3R	41,55
Mountkeithite $Mg_{8.1}Ni_{0.9}Fe_{1.3}Cr_{1.0}Al_{0.6}(OH)_{24}(CO_3)_{1.1}(SO_4)_{0.4}Mg_{1.8}Ni_{0.2}(SO_4)_{1.9}$	10.7	22.50	2H	56

3.3.1 طبيعة كل من M(II) وM(III):

إن M(II) وM(III) والتي يمكن أن تستوعب في الفجوات في الشكل المحكم و المملوء بمجموعات OH في الطبقات الشبيهة للبروسيت (على سبيل المثال لها نصف قطر أيوني لا يختلف كثيرا عن ذلك في أيون Mg^{2+})، من الممكن أن تشكل HTlc. ولقد أدرج في جدول (5) نصف القطر الأيوني لبعض الكاتيونات ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ.

إن Be^{2+} صغيرا جدا في التماثل ثماني السطوح مع الفجوات في الطبقات الشبيهة للبروسيت، وCa^{2+} إضافة إلى Ba^{2+} كبيرين جدا، هذه الفلزات في الحقيقة تكوّن أنواع أخرى من التركيبات (مراجع 12،6). مع ذلك، فإن طبيعة وتركيب HTlc مع كميات صغيرة من Ca^{2+} في داخل الصفيحة الشبيهة للبروسيت تم الحديث عنها بواسطة Allmann (مرجع 157)، وبعد ذلك تأكدت عن طريق Dirts وآخرين (مرجع 38).

بالنسبة لـ Cd^{2+} فتوجد بعض الاشارت عن تكوين آثار من HTlc (مرجع 12)، لكن نحن لم ننجح في استنساخ هذه النتائج. إن جميع الفلزات ثنائية التكافؤ من Mg^{2+} إلى Mn^{2+} يمكنها أن تكون HTlc، ما عدا Cu^{2+} والذي يكوّن HTlc فقط عند وجود كاتيون ثنائي التكافؤ من الموجودة في جدول (5). يوضح Reichle (مرجع 76) تكوين $CuAlCO_3$-HTlc عند تيلور الهلام الناتج عند درجة حرارة مرتفعة نسبيا، إن النسبة بين Cu^{2+} وأيون الفلز الآخر (M(II) يجب أن تكون تساوي أو أقل من واحد. إن طبيعة أيونات M(II) والنسبة Cu^{2+}/M(II) عند تحضير النحاس المعتمد على HTlc تم إدراجها في جدول (6)، مع بعضها بالإضافة إلى المركب الذي نتج بعد مرحلة الترسيب.

ويمكن أن يرتبط السلوك الشاذ لأيون Cu^{2+} بالمقارنة مع الكاتيونات الأخرى من M(II) بطبيعة الكاتيون نفسه، إن أيونات مثل Cr^{2+}، Cu^{2+}، Mn^{3+}، Ni^{3+} تكوّن مركبات لها خصائص في وجود إشراك تأثير Jahn-Teller: يؤدي تكسير بنية التماثل ثماني الأسطح إلى كسب طاقة في HTlc، حيث النسبة Cu^{2+}/M(II) أقل من أو تساوي 1، وتنفصل كاتيونات Cu^{+2} في صفيحة البروسيت عن بعضها البعض، ويترتب النحاس في شكل تماثل ثماني السطوح غير متكسر ومطابقا لتركيب البروسيت. عندما تكون النسبة أكثر من 1، فإن أيونات Cu^{+2} تقع بالقرب من ثماني السطوح.

ويفضل بشدة تكوين مركب النحاس (مع ثماني سطوح متكسر) لتلك من HTlc. جميع الأيونات ثلاثية التكافؤ ما عدا V^{+3} وTi^{+3} (غير مستقرة في الجو)، بنصف قطر دري يتراوح من 0.5 إلى 0.8 A^0، يمكنها تكوين HTlc، هذا المدى أقل ضيقا من تلك بالنسبة للأيونات التي تكوّن تركيب مغزلي.

جدول (4)

تكوين مركبات HTlc الموجودة في هذه الدراسة

Synthetic HTlc compounds described in the literature.

Composition: M(II) M(III) A	Refs. : synthesis, characterization	Refs. : applicat.
Mg Al CO_3	5,6,9-11,13,15,17,19,20,23,57-61,71-76	62-70
Mg Al OH	5,6,17,23,60,80	
Mg Al NO_3	15,59,71,77,78	67
Mg Al ClO_4	12,15,17	
Mg Al X	15,71,78,79	
Mg Al SO_4	16,78	67
Mg Al CrO_4	16	
Mg Al $V_{10}O_{28}$	80,81,84	
Mg Al Mo_7O_{24}	80,81,84	
Mg Al $Fe(II)(CN)_6Fe(III)(CN)_6$	12,77,82	
Mg Al $SiO(OH)_3$	79	
Mg Al $Ru(BPS)_3Cl$	83	
Mg Al organic anions	62,78,80,81,84	
Ni Al CO_3	12,13,17,52,70,75,76,85,104	1,62,86-108
Ni Al SO_4	104	
Ni Al ClO_4	17	
Ni Al Cl	15	
Ni Al $V_{10}O_{28}$	80	
Ni Mg Al CO_3		109-111
Zn Al CO_3	12,76,112,115	113,114
Zn Al Cl	15	
Zn Al organic anions	12	
Fe Al CO_3	76	
Co Al CO_3	75,76	62,67,116
Cu Al CO_3	76	
Mn Al CO_3	76	
Cu Zn Al CO_3	117-124	125-130
Cu Co Al CO_3	123,131,132	151
Cu Co Zn Al CO_3	115,133	
Li Al SO_4	70,134,135	
Li Al CO_3	13,70,134-139	67
Li Al Cl	70,79,139	
Li Al NO_3	70,139	
Mg Fe CO_3	75,76	
Ni Fe CO_3	75	
Zn Cr CO_3	76,140	62,67,141,142
Zn Cr ClO_4	143	
Zn Cr X	143,144	
Zn Cr Cl	144,145	
Zn Cr NO_3	144-146	
Mg Cr CO_3	76	
Cu Zn Cr CO_3	119,123	147,148
Cu Co Cr CO_3	123,147	114,148,150
Zn Co Cr CO_3	142	
Cu Mg Cr CO_3	123	
Cu Co Zn Cr CO_3	147	
Mg Sc CO_3	76	148
patents dealing with many structures		151-156

جدول (5)

نصف القطر الأيوني لبعض الكاتيونات، A^0.

Ionic radius of some cations, Å.

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

جدول (6)

طبيعة النواتج التي تمت ملاحظتها عند تحضير $CuM(II)M(III)CO_3$-HTlcs (مراجع 117، 118، 120، 122، 148، 158).

Nature of products observed in the preparation of $CuM(II)M(III)CO_3$-HTlcs (refs. 117,118,120,122,148,158).

Cations	Ratio	Compounds identified
Cu Al	1.0/1.0	amorphous species
Cu Zn Al	2.0/1.0/1.0	HTlc + R
Cu Zn Al	3.3/1.6/1.0	HTlc + R
Cu Zn Al	1.6/0.8/1.0	HTlc + R
Cu Zn Al	1.5/1.5/1.0	HTlc (HTlc + R)
Cu Zn Al	1.2/1.2/1.0	HTlc
Cu Zn Al	0.8/0.8/1.0	HTlc
Cu Cr	1.0/1.0	amorphous species
Cu Zn Cr	1.5/1.5/1.0	HTlc
Cu Co Cr	2.0/1.0/1.0	HTlc + M
Cu Co Cr	1.5/1.5/1.0	HTlc
Cu Zn Cr	1.5/1.5/1.0	HTlc
Cu Mg Cr	1.5/1.5/1.0	HTlc
Cu Mn Cr	1.5/1.5/1.0	$MnCO_3$ + HTlc
Cu Co Zn Cr	1.4/0.1/1.5/1.0	HTlc
Cu Zn Al Cr	3.0/3.0/1.0/1.0	HTlc
Cu Zn Fe	1.5/1.5/1.0	Au

M= Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$;R= Rosasite $(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$; Au= aurichalcite

3.3.2 قيم x

على الرغم من أن المطالبات بتواجد تركيبات HTlc لقيم x في المدى 0.1-0.5، إلا أن الكثير من الإشارات كشفت أنه من الممكن الحصول على HTlc النقي عند فقط $0.2 \leq x \leq 0.33$. جدول (7) يوضح قيم x في المدى المفضل للحصول على HTlc النقي، بالرجوع للعديد من الكتّاب، فإنه لقيم x خارج المدى الموجود في الأعلى فيمكن الحصول على إما هيدروكسيدات نقية أو مركبات أخرى بتركيبات مختلفة (مرجع 9، 60). في بعض الحالات فمن المحتمل أن يتواجد تكوين $Al(OH)_3$ المتشابه في الشكل (لم يكشف عنه في قياسات أشعة اكس) (مراجع 23،120).

إن أيونات Al^{3+} في الصفيحة شبيهة البروسيت تبقى مختلفة إحداها عن الأخرى، وذلك بسبب التنافر بين الشحنات الموجبة. وبالرجوع إلى Brindley وKikkawa (مرجع 17)، فإنه لقيم x الأقل من 0.33 فإن Al ثمانية السطوح تكون غير متجاورة. و لقيم x في الأعلى، فإن زيادة كبيرة من Mg ثماني السطوح في صفيحة شبيهة البروسيت، تلعب دور كنواة لتكوين $Mg(OH)_2$.

جدول (7)

قيم x المفضلة للحصول على HTlc النقي

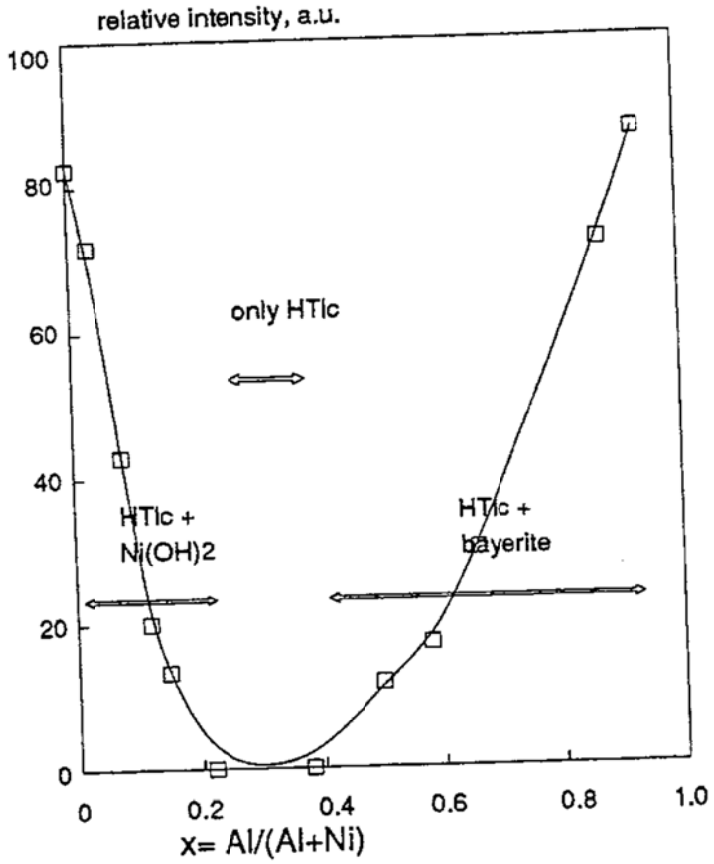
x	Compound	Reference
0.25-0.44	MgAlOH-HTlc	Pausch et al., ref. 23
0.23-0.33	MgAlOH-HTlc	Mascolo et al., ref. 60
0.20-0.33	$MgAlClO_4$-HTlc	Brindley et al., ref. 17
0.17-0.33	$MgAlCO_3$-HT	Gastuche et al., ref. 9
0.20-0.337	MgAlCO3-HT	Miyata, ref. 19
0.10-0.34	MgAlCO3-HT	Miyata, ref. 11
0.15-0.33	$MgAlCO_3$-HT	Sato et al., ref. 75
0.17(0.2)-0.33	$NiAlCO_3$-HTlc	Brindley et al., ref. 17
0.25-0.34	$NiAlCO_3$-HTlc	Kruissink et al., ref. 94
0.20-0.41	$NiAlCO_3$-HTlc	Sato et al., ref. 75
0.25-0.35	$ZnCrCO_3$-HTlc	Del Piero et al., ref. 140

وقد أدرجت قيم x التي تمت ملاحظتها في $NiAlCO_3$-HTlc في جدول (5) (مرجع 17)، ووضعت بالنسبة للكثافات الأعلى لخطوط الحيود من $Ni(OH)_2$، HTlc و$Al(OH)_3$.

ويوضح الشكل أن الهيدروكسيدات تتكون فقط خارج مجال قيم x المذكورة.

وقد أدرجنا في جدول (8) المركبات التي تمت ملاحظتها عند تحضير $ZnCrCO_3$-HTlc و $CuZnCrCO_3$-HTlc كدوال للنسبة M(II)/M(III).

ويمكن اعتبار معامل وحدة الخلية a كمؤشر للقياسات الغير متكافئة بالرجوع إلى تكوين HTlc النقي. بالنسبة لثماني السطوح المثالي فإن $a=2^{1/2}r(M-O)$، في حالتنا يجب أن قيمة نصف القطر الأيوني z في الحسبان، حيث: $z=(1-x)rM(II)+rM(III)$، وبالتالي فإن $a=2^{1/2}z$، والتي تعطي علاقة مباشرة بين a و x ليكون ميل الخط = $-2^{1/2}(rM(II)-rM(III))$.



شكل (5) الكثافة النسبية لأعلى كثافة تم تسجيلها لكل من $Ni(OH)_2$، HTlc وpayerite في نموذج XRD، بالنسبة لـ x (مرجع 17).

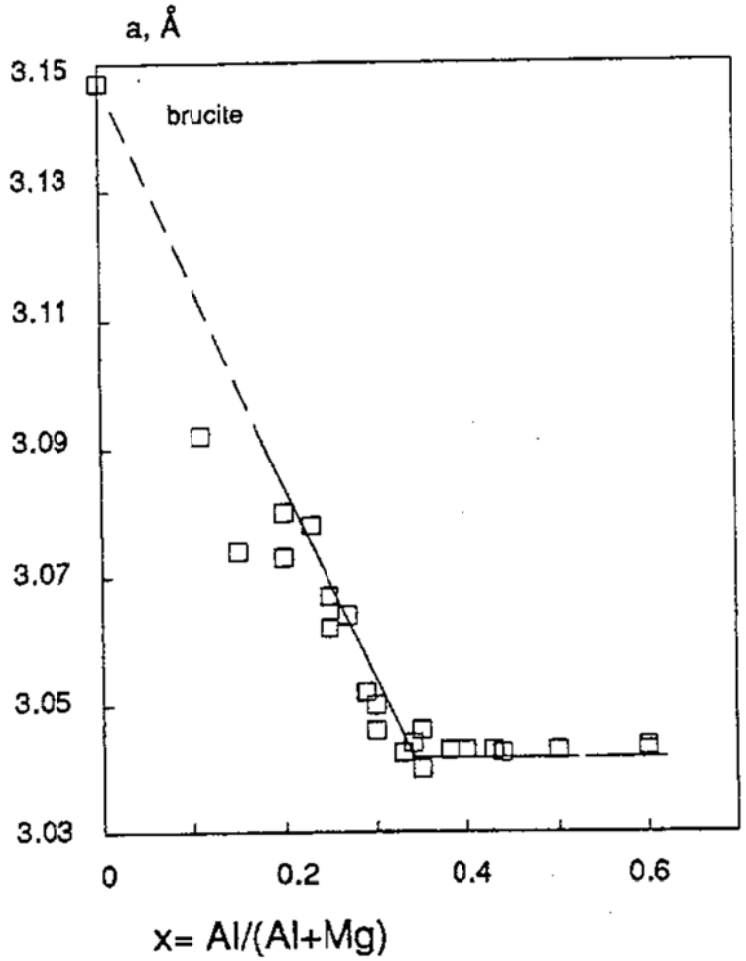
جدول (8)

طبيعة المركبات التي تم الحصول عليها عند تحضير $ZnCrCO_3$-HTlc و $CuZnCrCO_3$-HTlc (مراجع 117، 118، 140، 142).

Nature of compounds obtained in the preparation of $ZnCrCO_3$-HTlc and $CuZnAlCO_3$- HTlc (refs. 117,118,140,142).

Cations	Ratio M(II)/M(III)	x	Compounds observed
Zn,Cr	5.6	0.15	Hyzincite and HTlc
	3.0	0.25	HTlc
	1.9	0.35	HTlc
	1	0.5	amorphous compounds
Cu,Zn,Al	9	0.1	Rosasite+ HTlc
	4.9	0.17	HTlc + Rosasite
	3	0.25	HTlc
	2.2	0.31	HTlc

وقيم a لـ HTlc المحتوية على Mg وAl تم اقتباسها من عدة كتّاب، ووضعت كدالة في x كما في شكل 6 (مرجع 23 ومراجع therein)، و يتناقص المعامل a بزيادة x داخل مجال تكوين HTlc النقي، حيث أن نصف قطر Al^{3+} أصغر من ذلك في Mg^{2+} (بالتالي، rM(II)>rM(III))، وهكذا يتبع قانون Vegard، بينما يبقى ثابتا خارج المجال.



شكل 6: المعاملa كدالة من محتوى Al (قيمة x) في الطبيعة وتركيب $MgAlCO_3$-HT (مرجع 23 ومراجع therein).

عند وصول الخط المستقيم إلى x=0، فنحصل على قيمة a=3.14 A^0 ، و التي تترتب بشكل جيد لذلك البروسيت.

بالرجوع إلى Pausch (مرجع 23) فغنه من الممكن الحصول على HTlc مع قيم x أعلى تصل إلى أقصى قيمة عند 0.44. ويرتبط ثبات قيمة a عند x> 0.33 بحقيقة وجود تنافر Al^{+3} ثماني السطوح و الذي يتوافق مع التناقص في a نفسها.

وقد لاحظ Miyata (مرجع 19) كذلك وجود زيادة في معامل a عند قيم x أقل من 0.2، لأكن عند ظروف أقل بكثير من تركيز الكربونات، تحت مثل هذه الظروف فهناك إمكانية لتواجد كل من البروسيت والهيدرومغنيسيوم.

3.3.3 طبيعة الأنيون

عمليا لا يوجد تحديد لطبيعة الأنيون التي تعادل الشحنة الموجبة في الصفائح شبيهة البروسيت، وهي المشكلة الوحيدة المرتبطة بتحضير المواد النقية أو جيدة التبلور، على سبيل المثال عند تحضير HTlc المحتوية على أنيونات مختلفة من الكربونات، فإنه من الصعب تجنب تلوثها بثاني أكسيد الكربون CO_2 الموجود في المحلول المائي.

وتحتوي HTlc على الأنيونات المعروفة التالية (أنظر جدول 4)

i. أنيونات غير عضوية
F^-، Cl^-، Br^-، I^-، $(ClO_4)^-$، $(NO_3)^-$، $(ClO_3)^-$، $(IO_3)^-$، OH^-، $(CO_3)^{-2}$، $(SO_4)^{-2}$، $(S_2O_3)^{-2}$، $(WO_4)^{-2}$، $(CrO_4)^{-2}$، $[(Fe(CN)_6]^{-3}$، $[Fe(CN)_6]^{-4}$، $[SiO(OH)_3]^-$.

ii. أحماض متعددة غير متجانسة (hetropolyacids)، $(PM_{o12}O_{40})^{3-}$ ، $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ وأخرى.

iii. أحماض عضوية: أدوبيك، اكساليك، السليسينيك، مالونيك، سيباسيك، و حمض 1,12-dodecanedicarbxalic، الأسيل، أحماض arylsulphonate، حمض chlorocinnamic (مراجع 12، 80، 84)، ومركبات معادن عضوية:
$[Ru(4,7\text{-diphenyl-}1,10\text{-phenathrolinedisulphonate})_3]^{4-}$ (مرجع 83).

iv. مركبات لها طبقات، مثل معدن الكلوريت:
$(Mg_2Al(OH)_6)^+.[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-$ (مرجع 37).

إن العدد، الحجم، التوجيه وشدة الروابط بين الأنيونات ومجموعات الهيدروكسيل في الطبقات الشبيهة بالبروسيت تحدد جميعها سمك الطبقة البينية.

وذرات الاكسجين المنتمية للكربونات والماء في الطبقات الداخلية، تقع في مجموعات متوزعة بحكام حول أجزاء التماثل والتي تمر خلال أيونات الهيدروكسيل المجاورة لطبقات البروسيت (مراجع 14، 34، 35). في كل مجموعة، حيث مواقع الاكسجين متقاربة جدا من بعضها البعض نجد فقط امتلاء جانب واحد. وتكون ثلاث ذرات أكسجين من ثلاث مجموعات مجاورة للجوانب مجموعة كربونات، مع ذرة C موضوعة في مركز الموقع. في حالة الماء، يمكن للجزيء أن يتخذ شكلا رباعي السطوح عن طريق تكوين روابط هيدروجينية مع ذرات الاكسجين الأخرى في المجموعات المجاورة لجوانب الأكسجين، أو لمجموعات OH^- في الصفائح المشابهة للبروسيت المجاورة. ويتشابه الترتيب الداخلي مع هيدروكسيد، نيتريت، كلوريد وكربونات HTlc (مراجع 10،46،52) .

إن قيم 'c (تم حسابها من أول انعكاس أساسي $d00_3$) تم إدراجها في جدول (9) لأنيونات غير عضوية مختلفة (مرجع 78)، وفي شكل (7) لبعض الأنيونات العضوية في MgAlA-HT، ZnAlA-HTlc (مراجع 12،80)، إن قيمة a لا تتأثر بطبيعة الأنيون. ويعتبر سمك الطبقة البينية (لمقارنتها مع حجم الأنيون) الفرق بين 'c و4.8 A^0 (سمك الصفيحة المشابهة للبروسيت) (مرجع 15). وذلك يعطينا أن 'c تزداد خطيا مع عدد ذرات الكربون في الأنيون العضوي، وبالنسبة للهالوجينات فإن معامل 'c يتناسب مع نصف القطر الأنيوني. مع ذلك فقد لوحظت قيم منخفضة من $(CO_3)^{-2}$ (أقل من قطر CO^2) و OH^-، فضلا عن ارتفاع قيمة $(NO_3)^-$ و الفرق بين $(CLO_4)^-$ و$(SO_4)^{-2}$ (التي لها نفس قيم نصف القطر الأيوني) لا يمكن أن تفسر على أساس حجم الأنيون.

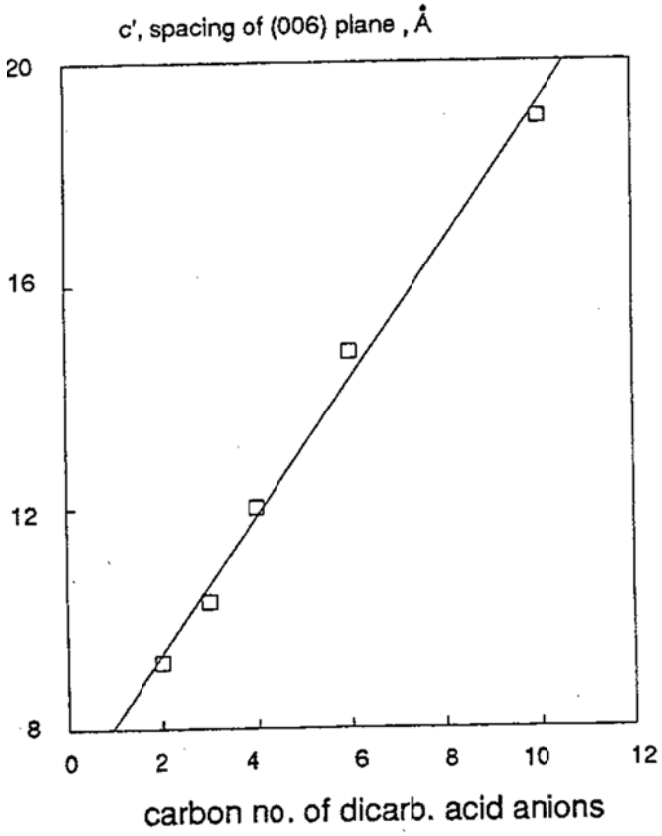
إن سمك الطبقة الداخلية الذي تمت ملاحظته مع الكربونات تشبه مع ذلك الموجودة مع الأيونات أحادية التكافؤ (الهالوجينات)، هذه الحقيقة ارتبطت بالرابطة الهيدروجينية القوية الموجودة في HTlc المحتوية على الكربونات (مرجع 52).

إن قيم 'c المنخفضة التي لوحظت مع OH^- ارتبطت مع شبيهتها في القطر الأيوني، مع تلك من جزيء الماء، ومع جسور الهيدروجين القوية خلال الماء و-OH من الطبقات الأساسية، وهذا يؤدي إلى أفضل ترتيب محكم (مراجع 15،78).

جدول (9)

قيم 'C لبعض HTlc (مرجع 78).

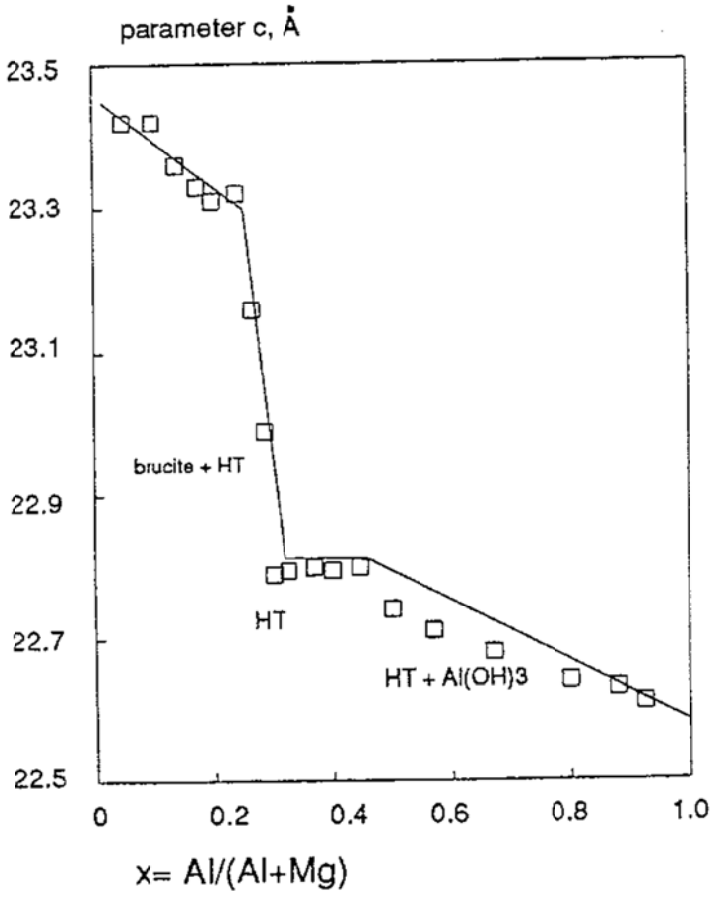
Anion	c'(Å)
OH^-	7.55
$(CO_3)^{2-}$	7.65
F^-	7.66
Cl^-	7.86
Br^-	7.95
I^-	8.16
$(NO_3)^-$	8.79
$(SO_4)^{2-}$	8.58
$(ClO_4)^-$	9.20



شكل (7) العلاقة بين الأنيونات في المنطقة البينية و'c.

إن قيم c في $MgAlCO_3$-HT الموجودة في شكل (8) كدالة في x (مرجع 60).

ويوضح الشكل أنه في المدى حيث تتكون HTlc النقية فإن قيم المعامل c تتناقص بتزايد قيم x، بينما في التركيب حيث يترسب البروسيت أو $Al(OH)_3$، فإن الاختلاف في c يكون طفيفا من خلال زيادة التجاذب الالكتروستاتيكي بين الصفائح شبيهة للبروسيت والطبقة الداخلية، مع تعديل شدة الرابطة OH--O (مراجع 10،60).إن قيمة c' أيضا دالة في طبيعة أنيونات الطبقة الداخلية وبعض أنواع HTlc، من نفس حالة الهدرجة (مرجع 18).



شكل (8) معامل c من وحدة الخلية للهيدروكسيدات المزدوجة لكل من Mg، Al بالنسبة لـx (مرجع 60).

وقد تمت ملاحظة سلوك HTlc المعاكس مع أنيونات النيتريت في الطبقة الداخلية (مرجع 78). السبب الذي ارتبط بكل من الحاجة لكميات أكبر من أيون أحادي التكافؤ لتكوين شحنة موجبة، وفراغ أكبر يمكن شغله في الطبقات الداخلية كما يقارن بأيونات أحادية التكافؤ أخري. وقد اجبر $(NO_3)^-$ بهذه الطريقة أن يحدد التشكيل و الذي يفضل أن يكون بمجموعات محكمة الإغلاق. وهذا يقود إلى تنافر قوي في داخل المنطقة البينية عند زيادة تركيز $(NO_3)^-$. وفي الحقيقة فإنه عند تركيزات أقل من $(NO_3)^-$، فإن c' تكون 8.12 A^0، بمقارنتها مع القيمة التي لوحظت للهالوجينات. أما أيون $(ClO_4)^-$ أظهر قيمة من c' أعلى من تلك الموجودة في $(SO_4)^{-2}$، على الرغم من أنها لها نفس القطر الأيوني.

إن تشكيل HTlc الداخلي المحتوية على السلفيت (طبيعي أو صناعي) وHTlc المحتوية الكلوريت تختلف عن تلك الموضوعة هنا، وذلك بسبب الاختلاف في هندسة الأنيون (مرجع52). وربما تكون لأنيونات $(XO_4)^-$ اتجاهين مختلفين بمقارنتها بمستويات أيونات الهيدروكسيل (مراجع 15،16،18،52):

1- تصور يشمل الأكسجينات الثلاثة الأساسية للمسطح الرباعي والتي تشغل مواقع في المجموعات المجاورة من جوانب O (كما في أنيون الكربونات)، وذرة أكسجين رابعة (تكون قمة الهرم الثلاثي) بالإشارة نحو مستوى الهيدروكسيل المعاكس، وهكذا مع محور ثلاثي موازٍ لـ 'c.
2- تصور يشمل ذرتين من أربع ذرات أكسجين في المسطح الرباعي على جانبين من الطبقة الداخلية، وذرتي الأكسجين الأخريين تشيران إلى تلك في مستويات الهيدروكسيل المجاورة، هذا الترتيب يتوافق مع أدنى سمك للمنطقة البينية.

بالرجوع إلى Brindley وKikkawa (مرجع 18)، فإن أول تصور ظهر بواسطة $(ClO_4)^-$، حيث أن عدد أكبر من الأنيونات يعد ضروريا لتكوين الشحنة الموجبة و يستلزم ذلك تجمع محكم. أما التصور الثاني فيدل على نموذج من $(SO_4)^{-2}$ ، وهو أنيون ثنائي التكافؤ، حيث شمل حقيقة على أنيونات أقل، يمكنها أن تترتب داخل البعد الأدنى، هكذا تصبح الطبقات متقاربة لبعضها البعض. مع ذلك ، فقد أوضح Bish (مرجع 52) أن تشكيل يشبه ذلك في التصور الثاني سوف يعمل على تحطيم التماثل في المضلع الثماني، ولذلك فهولا يحتمل أن يتواجد بشدة، أما التصور الأول تم بوضع أنيون من السلفيت. وأخيرا بالرجوع إلى Miyata (مراجع 10،15)، فإن الاختلاف في قيم 'c بين $(ClO_4)^-$ و$(SO_4)^{-2}$ يحدث بسبب أيون ثنائي التكافؤ مرتبط بقوة مع الطبقة الأساسية أكثر من أنيون أحادي التكافؤ، حيث أن كلا الأنيونين لهما نفس التكوين (جسر ضعيف من مركب ثنائي المخلب).

ويمكن تركيب HTlc مع أنيونين. فعندما يكون الأنيونان موجودين بشكل عشوائي في الطبقة الداخلية، وقد لوحظت القيم الناتجة من انعكاسات أشعة اكس للمستويات الأساسية لكلا الأنيونين. وعندما تترتب الصفائح (وبالتالي يحدث توزيع منتظم من الأنيونات في الطبقة الداخلية) لوحظت قيمة 'c المتوافقة مع مجموع قيمتين منفردتين من 'c (مراجع 17،18،38،78).

3.3.4 قيم m

يتم وضع جزيئات الماء في الطبقة الداخلية في هذه الجوانب والتي لا تمتلئ بالأنيونات. عادة تتحد كمية الماء حسب القياسات thermogravimetric لفقد وزنها (مرجع 39).مع ذلك فإنه من الممكن حساب أقصى كم، 37)لماء بالاعتماد على عدد الجهات الموجودة في الطبقة الداخلية، بافتراض وجود تشكيل محكم الإغلاق من ذرات الأكسجين (مراجع 1،34،35)، وطرح الجهات المشغولة بأنيونات.

ويمكن استخدام الصيغة التالية:

أ) حسب Miyata، فإن m=1-Nx/n (مراجع 15،37).

حيث: N= عدد الجهات المشغولة بالأنيونات،

n= شحنة الأنيون،

M(III)/M(II)+M(III) =x

بالنسبة لـ $(CO_3)^{-2}$ فإن m=1-3x/2

ب) حسب Taylor، فإن m=1-3x/2+d حيث d=0.125 (مرجع 14).

ج) حسب Mascolo وآخرين، للمركب MgAlOH-HT فإن m=0.81-x (مرجع 60).

طبعا، في كل الحالات نجد زيادة في x (وذلك بسبب مكافحة الأيون) و التي تسبب نقصا في كمية الماء المحسوبة.

في العلاقة (أ) نجد أن كمية الماء العظمى في HT تصل إلى m=0.625، بالتالي تعطي $Mg_6AL_2(OH)_{16}CO_3.5H_2O$، بينما يمتلك الهيدروتالسيت الطبيعي أربعة جزيئات من الماء. وقد تم إقرار القيمة الأخيرة في الدراسات حيث القياسات التحليلية المباشرة لكمية الماء لم تكن موجودة، وعادة فإن القياسات المباشرة من المنتجات المكونة تعطي قيما أقل من 4.

و حسب زيادة حجم الأنيون، فإما أن تتناقص كمية الماء (كما في حالة أنيون $(NO_3)^-$) أو يتراكم المزيد من الماء في المنطقة البينية، بالتالي تتكون اثنتين أو ثلاث طبقات.في حالة HTlc مع $(SO_4)^{-2}$ (مثل takovites) و$(ClO_4)^-$ فقد لوحظ أنه تحت ظروف الرطوبة النسبية الأعلى من 50% من أقصى قيمة م 'c (10.8 و11.7 A^0 لكل من $(SO_4)^{-2}$ و$(ClO_4)^-$ على التوالي)، بينما

لقيم من الرطوبة النسبية أقل من 50% فإن قيم c' تكون 8.9 و9.2 A^0 على التوالي (لم تلاحظ قيم متوسطة)، بعد ذلك تبقى ثابتة حول 470-490 K حتى تتم الإزالة الكاملة للماء (مراجع 17،18،49،52).

يسبب ارتباط جزيئات الماء مع الأنيونات تمددا في المنطقة البينية.

بالنسبة للهيدروتالسيتات التي تتخذ كل من Cl^- و$(CO_3)^{-2}$ كأنيونات، لم يتم رصد أي تغيير على c' (أو تناقص طفيف يصل 510 K) (مرجع 18). في الحالة الأخيرة، فيبدأ التعديل على التركيب (مع نقص مفاجئ في تباعد c') عند 530 K، مع تحلل ، 159)ونات.

ويمكن أن تحدث الهدرجة مع إعادة التباعد الأساسي، إذا لم يتم تسخين HT لأكثر من 573K (مراجع 18،159).

وقد اتضح أن درجة الحرارة عند فقد الماء الداخلي تزاح باتجاه درجات حرارة أقل، كما أن قيمة x تتناقص (مراجع 19، 60).

أخيرا، فإن قيمة m من الصعب تقييمها بدقة في HTlc المحتوية على $(NO_3)^-$ و$(CO_3)^-$ وذلك لأن ثلث الماء الداخلي يمكن أن يتم فقده في المدى بين درجة حرارة الغرفة و373K (مراجع 18،159). ويرى Miyata (مرجع 19) أنه بدلا من ذلك أن الوزن يقل عند أقل من 373K فقط من خلال الماء المرتبط (physisorbed water).

وقد ظهرت صعوبات أخرى عند حساب m للمواد الصلبة التي تتميز بأبعاد بلورية منخفضة جدا. في هذه الحالة يمكن أن تكون كميات كبيرة من الماء المكثف وبالإضافة إلى ذلك، فإن كل من dehydration وdehydroxylation تتداخل فيما بينها جزئيا، بالتالي لا يمنع أن القياسات للماء المرتبط بالتحليل الحراري (هذا وضع HTlc مع أنيون الكربونات).

3.4 مركبات لها الصيغة $[M(I)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{(2x-1)+}[A^{-n}(2x-1)/n].mH_2O$

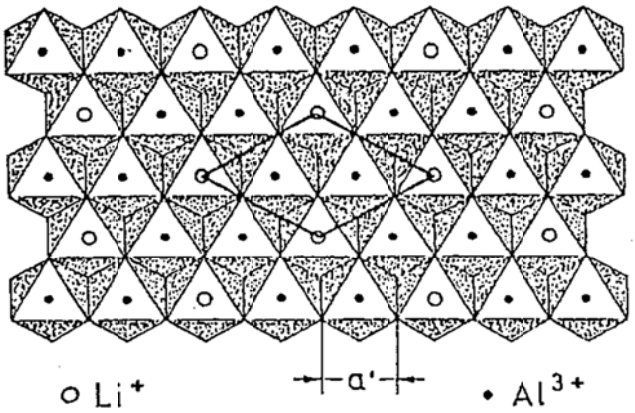
إن إمكانية تحضير HTlc من هذا النوع يمكن أن تحدث فقط في Li^+، والذي له نصف قطر أيوني مماثل لذلك من M(II) مكونا HTlc. في وجود كاتيونات أحادية التكافؤ أخري، مثل Na^+، K^+، $(NH_4)^+$، فإن الهيدروكسي كربونات المزدوجة المتوافقة من Al هي من مركبات dawsonite (مراجع 13،70،135-139).

ويوجد تركيب هذه HTlc اختلافا مهما بالمقارنة مع HTlc من كاتيونات M(II). في الحقيقة فلا يوجد في المركبات الأخيرة(طبيعية أو صناعية) أي دليل على ترتيب للكاتيونات (بالتالي M(II) وM(III) تشغل نفس المجموعة من جوانب ثماني السطوح). وفقط في بعض عينات من pyroaurite الطبيعي وsjögrenite ، كانت هناك إشارات بدرجة ما من عملية فصل الكاتيون و تنظيم مع نمو داخلي في المناطق من التكوينات المختلفة M(II)/M(III)2/1 و12/1 (مراجع 8،35). كذلك وجد في HT انعكاس ضعيف شاذ لأشعة اكس وتم اعتباره على أنه إشارة لترتيب للكاتيون بدرجة ما (مرجع 9)، وقد وجد الترتيب الكامل في $[Ca_2Al(OH)_6]_2SO_4.6H_2O$ (مرجع 157).

في مركبات الليثيوم، عوضا عن ذلك، فإن دراسات أشعة اكس أظهرت ترتيب الكاتيونات (مراجع 135،136).

إن التركيب يمكن أن يتكون بعد ذلك بواسطة الطبقة المحتوية على الكاتيونات حيث Al ثماني السطوح يترتب كما في الجبسيت، والفراغات الثمانية السطوح مشغولة بكاتيونات الليثيوم (انظر الشكل 9)، وتحتوي المنطقة البينية على أنيونات وجزيئات الماء. ويكون التراص لصفيحة الكاتيون من النوع AB-BA AB-BA، بتماثل سداسي الأضلاع وأبعاد للخلية الفائقة $a=5.32A^0$ و$c=15.24\ A^0$.

ويوضح جدول (10) قيم 'c و m لبعض الهيدروتالسيتات مع $LiAl_2$A-HTlcs بأنيونات مختلفة.



شكل (9) عرض لصفيحة ثمانية السطوح بالترتيب $[Al_2Li(OH)_6]^+$، في عرض لوحدة الخلية في المستوى [001] (مرجع 136).

جدول (10)

C'(A0) وm لبعض $LiAl_2(OH)_6A.mH_2O$ (مرجع 138).

Anion	c'(Å)	m
OH^-	7.50	2.0
Cl^-	7.70	1.0
$1/2\ (CO_3)^{2-}$	7.60	1.5
$(NO_3)^-$	8.80	1.0-1.5
$1/2\ (SO_4)^{2-}$	8.70	1.5

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

21-1-2011