

# ANIÓNOVÉ ÍLY. ŠTRUKTÚRA, SYNTÉZA, APLIKÁCIE

MIROSLAV ZIKMUND a KLÁRA HRNČIAROVÁ

Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied,  
842 36 Bratislava, Slovenská republika

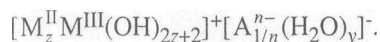
Došlo dňa 22.X. 1996

## Obsah

1. Úvod
2. Chemické zloženie a štruktúra
3. Syntéza a reaktivita
4. Aplikácie
5. Záver

## 1. Úvod

Aniónové íly je súborný názov pre izomorfné prírodné minerály s vrstevnatou kryštálovou štruktúrou a s vymediteľnými aniónmi, ako aj pre ich syntetické štruktúrne analógy všeobecného chemického zloženia



Hodnoty  $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$  sú obvykle v rozmedzí  $0,25 < x < 0,33$  (t.j.  $z = 3$  až  $2$ , resp.  $M^{II} : M^{III} = 3 : 1$  až  $2 : 1$ ), avšak v závislosti od chemických vlastností  $M^{II}$  a  $M^{III}$  a od reakčných podmienok sa môžu v metastabilných fázach vyskytovať až v rozmedzí  $\sim 0,15 < x < \sim 0,50$  (t.j.  $z = 5$  až  $1$ , resp.  $M^{II} : M^{III} = 5 : 1$  až  $1 : 1$ , výnimočne aj  $1 : 2$ ), napr.  $[Ni_5Al(OH)_{12}]^+$  až  $[NiAl(OH)_4]^+$ , príp.  $[CoAl_2(OH)_6]^{2+}$ .

Všeobecné chemické vzorce tejto skupiny zlúčenín naznačujú, že ich štruktúra je utvorená z kladne nabitých hydroxidových vrstiev obsahujúcich oktaedricky koordinované kationy  $M^{II}$  a  $M^{III}$  s podobnými efektívnymi iónovými polomermi (Å), ako sú  $M^{II} = Mg$  (0,86),  $Zn$  (0,88),  $Fe$  (0,92),  $Co$  (0,88),  $Ni$  (0,83),  $Cu$  (0,87),  $Mn$  (0,97) a i.,

$M^{III} = Al$  (0,67),  $Fe$  (0,78),  $Cr$  (0,75),  $Co$  (0,75),  $V$  (0,93),  $Ga$  (0,76),  $In$  (0,84),  $Rh$  (0,80) a i., ktoré sa striedajú so záporne nabitými medzivrstvami obsahujúcimi rozmanité vymeniteľné anióny  $A^{n-} = OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $[IrCl_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ,  $trans-[ReO_2(CN)_4]^-$ ,  $C_nH_{2n+1}CO_2^-$ , anióny aminokyselín, alkán- a arénsulfonáty, indigokarmín a i.

V medzivrstvovom priestore sa okrem aniónov vyskytuje aj premenné množstvo ( $y$ ) molekúl vody, podmieňujúce expanziu minerálov a ovplyvňujúce spolu s nábojom, veľkosťou, tvarom a orientáciou hydratovaných aniónov medzivrstvovú vzdialenosť. Molekuly vody možno v syntetických produktoch (interkalátoch) nahradiť inými polárnymi molekulami, napr. polyolmi alebo amínmi, ako aj produktmi ich ďalších reakcií v medzivrstvovom priestore. Reprezentantmi tejto skupiny aniónových ílov ( $M^{II} = Mg$ ,  $A^{n-} = CO_3^{2-}$ ) sú minerály hydrotalkit ( $M^{III} = Al$ ) alebo pyroaurit ( $M^{III} = Fe$ ).

Do skupiny aniónových ílov sa často zaraďujú aj syntetické vrstevnaté zlúčeniny všeobecného chemického zloženia  $[Al_2Li(OH)_6]^{+}[A_{1/n}^{n-}(H_2O)_y]^-$ , kde  $A^{n-}$  sú rozličné vymeniteľné hydratované anióny (obdobné ako pri štruktúrnych analógoch hydrotalkitu), ako aj prírodné a syntetické vrstevnaté zlúčeniny zo skupiny minerálu hydrocalumitu všeobecného zloženia  $[M_2^{II}M^{III}(OH)_6]^{+}[A_{1/n}^{n-}(H_2O)_y]^-$ , kde  $M^{II} = Ca$  (1,14),  $Cd$  (1,09) a i.,  $M^{III} = Al$ ,  $Ga$ ,  $Fe$ ,  $Cr$  a i., a  $A^{n-}$  sú vymeniteľné hydratované anióny  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  a i.

Aniónové íly sú výnimočnou skupinou anorganických vymieňačov aniónov (anexov), na rozdiel od veľmi peštrého zoskupenia anorganických katexov. Z kryštalochemického hľadiska možno aniónové íly považovať za istý štruktúrny protiklad omnoho častejšie sa vyskytujúcich vrstevnatých aluminosilikátových minerálov (fýlosilikátov), ako sú kationové íly nazývané súborne smektity<sup>1</sup>.

Na rozdiel od kationových ílov, ktoré tvoria významnú časť pódneho horizontu a sú aj dôležitou priemyselnou surovinou (keramika, sorbenty), aniónové íly sa v prírode vyskytujú len vzácné<sup>2,3</sup>, prevažne ako produkty metamorfózy serpentinitov. S ohľadom na zriedkavý výskyt a relatívne obmedzenú variabilnosť a regulovateľnosť chemického zloženia vrstiev a medzivrstiev prírodných aniónových

flor by ich praktické upotrebenie takmer nebolo možné, keby sa predovšetkým v posledných dvoch-troch desaťročiach nevypracovali laboratórne, ako aj technologicky i ekonomicky prijateľné metódy ich syntézy.

Predpokladom pre vypracovanie cieľených syntéz takýchto zlúčenín a pre ich využitie na najrozmanitejšie účely je objasnenie ich kryštálovej a elektrónovej štruktúry vo vzťahu k ich chemickým a fyzikálnym vlastnostiam. Pre veľký rozsah publikačnej a patentovej aktivity v uvedenej oblasti sa v tomto prehľade sústredíme výberovo predovšetkým na publikácie uverejnené po r. 1990 (je ich asi 250) a na niektoré charakteristické patenty (je ich niekoľko sto). Publikácie z predchádzajúceho obdobia sú zhrnuté vo viacerých súborných hodnotiacich prácach<sup>3-15</sup>.

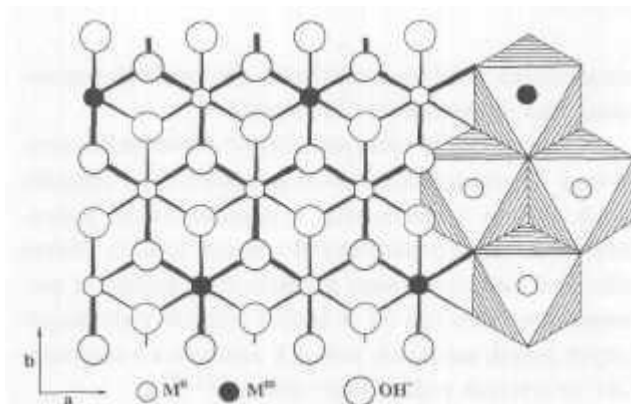
## 2. Chemické zloženie a štruktúra

Relatívne vzácny prírodný minerál ideálneho chemického zloženia  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  sa vyskytuje v dvoch polytypických formách, ako 7,6 Å  $\text{CO}_3$ -hydrotalkit-3R (obvyklý mineralogický názov romboedrického polytypu s trojvrstvou periodicitou je hydrotalkit) a ako 7,8 Å  $\text{CO}_3$ -hydrotalkit-2H (tradičný mineralogický názov hexagonálneho polytypu s dvojvrstvou periodicitou je manasseit), ako aj v podobe rozličných variet týchto polytypov<sup>3,4,16,17,21</sup>.  $\text{CO}_3$ -Hydrotalkit možno považovať za člena ohraničenej sústavy binárnych tuhých roztokov, ktorých typické chemické zloženie obvykle je v rozmedzí  $[\text{Mg}_{3-x}\text{Al}(\text{OH})_{8-2x}]_2[(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]$ , kde  $0 \leq x < 1$  a  $[\text{Mg}_{3-x}\text{Al}(\text{OH})_{8-2x}]^+$  je vzorcová jednotka vrstvy s nábojovým číslom 1+.

Odpovedajúci systémový názov takýchto zlúčenín, napr. manasseitu  $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2[(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ , je trihydrát dodekahydroxid-uhlčitanu dihlinito-tetrahorečnatého (v angličtine napr. 2H-[bis(aluminium dimagnesium hexahydroxide) carbonate trihydrate]). Je zrejme, že takýto názov pre svoju dĺžku a členitosť nie je príliš vhodný na bežné používanie, preto sa v literatúre pre uvedenú skupinu zlúčenín udomácnili viac alebo menej výstižné a korektné skrátene skupinové názvy, ako napr. hydrotalkitu podobné zlúčeniny, vrstevnaté podvojný hydroxidy a i. (V angličtine, v ktorej je uverejnená prevažná väčšina publikácií, sú to napr. názvy magnesium aluminium hydroxycarbonates, magnesium, resp. lithium hydroxyaluminates, mixed magnesium aluminium hydroxides, layered double hydroxides, double-metal layered hydroxides, lamellar, resp. laminated hydroxide salts, hydrotalcite-like, resp. pyroaurite-type an-

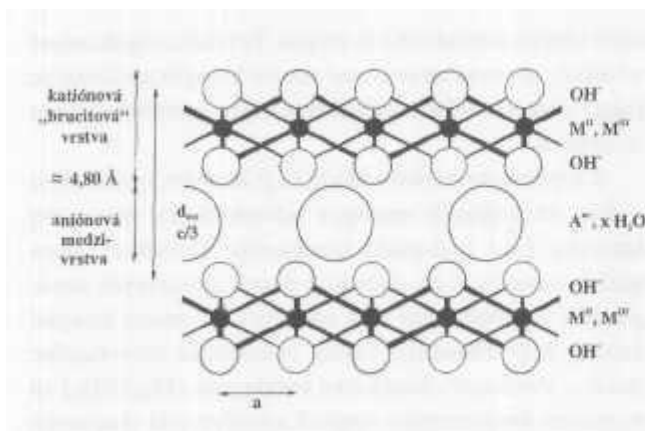
ionic clays a mnohé iné.) Je zrejme, že takáto nejednotnosť a niekedy aj vecná nesprávnosť značne komplikuje literárnu rešerš pomocou kľúčových slov a môže spôsobiť aj stratu informácií.

Z kryštalochemického hľadiska je štruktúra hydrotalkitu a jeho štruktúrnych analógov odvodená od vrstevnatej štruktúry  $\{\infty\}$  hydroxidu horečnatého (brucitu)<sup>2</sup>, ktorú možno považovať za zloženú z dvoch paralelných hexagonálne usporiadaných sietí aniónov  $\text{OH}^-$ , medzi ktorými katióny  $\text{Mg}^{II}$  obsadzujú všetky oktaedrické intersticiálne polohy. Vzniknuté oktaedrické zoskupenia  $\{\text{Mg}(\text{OH})_6\}$  sú navzájom dvojrozmerné spojené mostíkovými skupinami  $\text{OH}^-$  za tvorby brucitovej vrstvy, ktorej hrúbka je 4,77 Å. Jednotlivé nad sebou uložené neutrálne brucitové vrstvy sú navzájom pospájané vodíkovými väzbami.



Obr. 1. Schematické znázornenie oktaedrickej vrstvy  $\{\infty\} [\text{M}_{3-x}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_{8-2x}]^+$  v kryštálovej štruktúre  $[\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_{3-x}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}_{x/n}^{n-}(\text{H}_2\text{O})_y]^{x-}$

Ako dôsledok substitúcie časti katiónov  $\text{Mg}^{II}$  v brucitovej vrstve za oktaedricky koordinované katióny  $\text{Al}^{III}$  prípadne na každý substitúciou dodaný katión  $\text{Al}^{III}$  jednotkový kladný náboj. Najstálejšie usporiadanie  $\text{Mg}^{II}$  a  $\text{Al}^{III}$  v hydroxidovej vrstve odpovedá atómovému pomeru 3/1. Maximum substitúcie  $\text{Mg}^{II}$  za  $\text{Al}^{III}$  vo vrstve brucitového typu, pri ktorom katióny  $\text{Al}^{III}$  v hydroxidovej vrstve ešte nie sú v susedných polohách, ale sú oddelené katiónmi  $\text{Mg}^{II}$ , odpovedá atómovému pomeru 2/1 (obr. 1). Pri iných atómových pomeroch a odlišnejších iónových pomeroch sa spravidla prejavuje neusporiadanosť ich distribúcie vo vrstvách<sup>4,5,17</sup>. Vo všeobecnosti sa náhrada  $\text{M}^{III}$  namiesto  $\text{M}^{II}$  vo vrstvách brucitového typu prejavuje ich sploštením (kompresiou vo vertikálnom smere a expanziou v horizontálnom smere)<sup>17</sup>. Pri extrémne odlišných atómových pomeroch  $\text{M}^{II}$  a  $\text{M}^{III}$  sa často pri syntéze nadby-



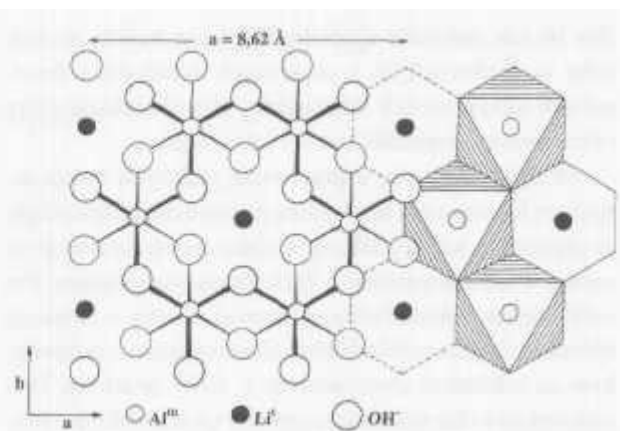
Obr. 2. Schematické znázornenie usporiadania vrstiev a medzivrstiev v kryštálovej štruktúre  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-}(H_2O)_y]^{x-}$ . Molekuly  $H_2O$  v medzivrstve nie sú pre prehľadnosť znázornené

točná zložka vylučuje z reakčného prostredia ako samostatná fáza (hydroxid, uhličitán a pod.).

Výsledný kladný náboj jednotlivých vrstiev je kompenzovaný odpovedajúcim počtom aniónov  $CO_3^{2-}$ , prípadne iných aniónov umiestnených v priestore medzi jednotlivými nad sebou poukladanými vrstvami (obr. 2). Okrem toho je v medzivrstvovom priestore (tzv. galérii) aj premenné množstvo (asi 20 % hmot.) molekúl vody pospájaných jednak navzájom, jednak k aniónom a k skupinám  $OH^-$  vo vrstvách vodíkovými väzbami<sup>3,21,35</sup>.

Distribúcia  $Al^{III}$  (vo všeobecnosti distribúcia  $M^{III}$ ) a v dôsledku toho aj distribúcia sídiel kladného náboja v hydroxidových vrstvách ovplyvňuje umiestnenie aniónov kompenzujúcich kladný náboj vrstiev v medzivrstvovom priestore. Hustota náboja vo vrstvách<sup>5,18</sup> (t. j. priemerná veľkosť plochy pripadajúcej na posobnosť jednotkového kladného náboja  $Q$  lokalizovaného na atóme  $M^{III}$  v hydroxidovej vrstve) závisí od atómového pomeru  $M^{II}/M^{III}$ . Napríklad pri  $[Mg_3Al(OH)_8]^+$  je asi  $33 \text{ Å}^2/Q$ , pri  $[Mg_2Al(OH)_6]^+$  alebo pri  $[Ni_2Al(OH)_6]^+$  je asi  $24 \text{ Å}^2/Q$  a pod.

Zaplnenie medzivrstvového priestoru aniónmi závisí od pomeru  $M^{II}/M^{III}$  (od hustoty náboja vo vrstvách) a od náboja a rozmerov aniónov. Čím majú anióny menší náboj, tým väčší je ich počet potrebný na kompenzáciu kladného náboja hydroxidových vrstiev. Napríklad planárne anióny  $NO_3^-$  a  $CO_3^{2-}$  majú približne rovnaké rozmery a tvar. V  $[Mg_3Al(OH)_8]NO_3$  anióny  $NO_3^-$  pre svoj malý náboj a veľký výskyt zaplňajú takmer celý medzivrstvový priestor a sú orientované šikmo k hydroxidovým vrstvám. Naproti tomu v  $[Mg_3Al(OH)_8]_2CO_3$  má polovičný počet aniónov  $CO_3^{2-}$  dostatok plochy na to, aby boli orientované

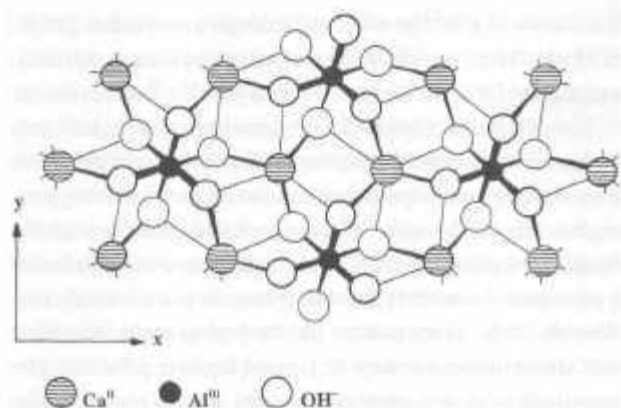


Obr. 3. Schematické zobrazenie oktaedrickej vrstvy  $\{ \text{Al}^{III} \}$   $[Al_2Li(OH)_6]^+$  v kryštálovej štruktúre  $[Al_2Li(OH)_6]^+[A_{1/n}^{n-}(H_2O)_y]^-$

paralelne s hydroxidovými vrstvami, čo sa prejavuje menšou hrúbkou medzivrstvy (asi 3 Å) odpovedajúcou približne hrúbke aniónov  $CO_3^{2-}$ , v porovnaní s  $NO_3^-$  derivátom (ca. 3,7 Å).

Čím majú anióny v medzivrstvách väčšie rozmery pri tom istom náboji (napr.  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $C_6H_5CO_2^-$ ,  $2,4,6-(O_2N)_3C_6H_2O^-$ ), tým menší je voľný priestor, ktorý môžu zaplniť molekuly  $H_2O$ , prípadne molekuly iných látok, ktoré by sa mali sorbovať do medzivrstvového priestoru alebo v ňom ďalej reagovať v priebehu katalytického procesu. Väčšinou však priestor medzi vrstvami nie je úplne obsadený aniónmi, čo umožňuje penetráciu molekúl vody alebo iných zlúčenín medzi anióny. Premenný, nestechiometrický obsah medzivrstvej vody spôsobuje nielen medzivrstvovú expanziu minerálu, a teda aj zvýšenie pohyblivosť (migráciu) medzivrstvových aniónov a ich ľahšiu vymeniteľnosť za iné, napr. rozmernejšie anióny, ale môže ovplyvniť aj priestorovú orientáciu aniónov (napr. pozdĺžneho tvaru s prevažne hydrofóbnym refazcom) v medzivrstvovom priestore.

Aniónové deriváty ( $A^{n-}$ ) syntetického hydroxidu dihlinito-lítneho  $[Al_2Li(OH)_6]^+[A_{1/n}^{n-}(H_2O)_y]^-$  majú z kryštalochemického hľadiska do istej miery podobnú vrstevnatú štruktúru ako hydrotalkit. Odvodiť ju možno z kryštálovej štruktúry  $Al(OH)_3$  (gibbsitu alebo bayeritu), v ktorej jednotlivé vrstvy (siete) sú utvorené z navzájom dvojrozmerné pospájaných oktaedricky koordinovaných zoskupení  $\{Al(OH)_6\}$ . Kontroverzný sú názory na lokalizáciu kationov  $Li^+$  v štruktúre, ovplyvnené predovšetkým tým, že z týchto látok neboli doteraz pripravené vyhovujúce monokryštály, ktoré by umožnili spoľahlivo uskutočniť röntgenovú štruktúrnu analýzu. Podľa prevažne akceptovaného modelu<sup>18</sup> (obr. 3) kationy  $Li^+$  majú koordinačné



Obr. 4. Schematické zobrazenie usporiadania zložiek vo vrstve  $\{ \infty \} [\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  v kryštálovej štruktúre hydrocalumitu

číslo 6 (efektívny iónový polomer 0,9 Å), keďže obsadzujú vakantné miesta v jednotlivých vrstvách kryštálovej štruktúry gibbsitu alebo bayeritu (ich hrúbka je 4,85 Å). Počet vakantných miest (jestvujúcich s ohľadom na zachovanie stechiometrického zloženia  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) určuje maximálny počet začleniteľných katiónov  $\text{Li}^+$ , a teda aj konštantné výsledné stechiometrické zloženie a štruktúru vrstiev v produkte. Takto vzniknutý kladný náboj sieťovito usporiadaných štruktúrnych jednotiek  $\{ \infty \} [\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+$ , na ktorý pripadá plocha (hustota náboja) vo vrstvách<sup>56</sup> asi  $25 \text{ Å}^2/\text{O}$ , je kompenzovaný aniónmi v medzivrstvovom priestore oddelujúcim kladne nabitú vrstvu. Podobne ako v hydrotalkite (obr. 2) sa v medzivrství vyskytuje aj premenný počet molekúl vody. Syntéza derivátov tejto zlúčeniny sa so zreteľom na nemenné zloženie kladne nabitých vrstiev sústreďuje na chemickú modifikáciu medzivrstvového priestoru. Podľa druhého modelu<sup>19</sup> katióny  $\text{Li}^+$  majú koordinačné číslo 4 (0,73 Å), lebo obsadzujú tetraedrické intersticiálne dutiny vznikajúce medzi tromi skupinami  $\text{OH}^-$  vo vrstvách kryštálovej štruktúry gibbsitu alebo bayeritu a aniónom ležiacim nad nimi, kompenzujúcim kladný náboj  $\text{Li}^+$ .

Tretia skupina aniónových ílových minerálov má kryštalovú štruktúru odvodenú od vrstevnatého minerálu hydrocalumitu<sup>4</sup>, ktorý sa vyskytuje v produktoch hydratácie portlandského cementu. Katiónová štruktúrna jednotka  $\{ \infty \} [\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  je súčasťou jednotlivých vrstiev zložených z katiónov  $\text{Ca}^{2+}$ , ktoré sú pospájané s aniónmi  $\text{OH}^-$  v koordinačnej sfére oktaedrických aniónov  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  (obr. 4)<sup>20</sup>. Pre podstatne väčší efektívny iónový polomer oktaedricky koordinovaných katiónov  $\text{Ca}^{2+}$  (1,14 Å) nie je možná ich izomorfná zastupiteľnosť za centrálny atóm v anióne  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , avšak možno ich nahradiť vo vrstve napr.

katiónmi  $\text{Cd}^{2+}$  (1,09 Å), čo sa navrhuje využiť pri fixácii a ekologickom zneškodňovaní tohto toxického prvku.

### 3. Syntéza a reaktivita

Jedným z hlavných smerov vývoja syntetických derivátov hydrotalkitu je príprava nových zlúčenín a od nich odvodených materiálov s požadovaným súborom chemických a fyzikálnych vlastností. Dosiahnuť to možno predovšetkým substitúciou  $\text{Mg}^{II}$  a  $\text{Al}^{III}$  v prototype hydrotalkite za iné oktaedricky koordinované atómy  $\text{M}^{II}$  a  $\text{M}^{III}$  s rovnakými oxidačnými číslami a s podobnými efektívnymi tónovými polomermi, ako aj lokalizáciou rozličných aniónov  $\text{A}^{n-}$  a interkaláciou rozmanitých molekúl v medzivrstvovom prostredí. Z tohoto hľadiska sa skúma jednak modifikovanie chemického zloženia a distribúcie  $\text{M}^{II}$  a  $\text{M}^{III}$  v hydroxidových vrstvách, jednak modifikácia chemického prostredia v medzivrstvách, ako aj vzťah chemického zloženia a štruktúry vzniknutých produktov k ich vlastnostiam (spôsobilosť vymieňať anióny, prístupnosť medzivrstvového priestoru pre iné anióny a molekuly, ich usporiadanie a možnosti vzájomných reakcií, termická stabilita a produkty termického rozkladu, sorpčné a katalytické vlastnosti, elektrická vodivosť, magnetické, optické a fotochemické vlastnosti a i.). Za tým účelom boli syntetizované štruktúrne analogy hydrotalkitu obsahujúce v kladne nabitých hydroxidových vrstvách v rozličných atomových pomeroch mnohé kombinácie  $\text{M}^{II}$  a  $\text{M}^{III}$ . Najčastejšie sa používajú deriváty hydrotalkitu  $\text{MgAl}$ ,  $\text{ZnAl}$ ,  $\text{NiAl}$  a  $\text{ZnCr}$ . Rozsiahly súbor prác<sup>7,45,95,98</sup> sa zaoberá aniónovými derivátmi odvodenými od  $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+$ . Derivátom  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  sa venuje menšia pozornosť.

Syntézou hydrotalkitu a jeho štruktúrnych analógov sa zaoberá rozsiahly súbor patentov a publikácií<sup>6n15n22n56</sup>. Pri voľbe pracovného postupu treba brať predovšetkým do úvahy, či prvotným zámerom je tvorba hydroxidovej vrstvy obsahujúcej rozličné kombinácie  $\text{M}^{II}$  a  $\text{M}^{III}$  (anión v medzivrstvovom priestore nie je prvoradý), alebo či ťažiskom syntézy je príprava rozličných aniónových derivátov hydrotalkitu, resp. niektorých jeho vybraných štruktúrnych analógov.

Najuniverzálnejšou metódou prípravy hydrotalkitu a jeho rozmanitých derivátov obsahujúcich nie veľmi rozmerne anióny, je súčasné zrážanie pri veľmi blízkom pH (koprecipitácia) zmesí vodných roztokov solí  $\text{M}^{II}$  a  $\text{M}^{III}$  roztokmi zmesí hydroxidov a uhličitanov alkalických kovov ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ). Vzniknutá kvá-

ziamorfnázrazenina sa potom istý čas ponechá za zvýšenej teploty (často za hydrotermálnych podmienok) kryštalizovať, aby vznikla usporiadaná vrstevnatá hydrotalkitová štruktúra. Z tohoto hľadiska je výhodné, ak vznikajúci hydroxid je izomorfný s brucitom  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ako je to napr. pri  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  alebo  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , avšak nie pri  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Pre dosiahnutie optimálnych vlastností produktu, jeho výťažku a technologických podmienok výroby bolo vypracovaných niekoľko variantov syntézy zahrňujúcich napr. voľbu aniónov v použitých soliach  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$ , koncentráciu zložiek reakčnej sústavy, spôsob zrážania, reguláciu pH v priebehu reakcie, teplotu reakčnej sústavy pri zrážaní a kryštalizácii a i.<sup>22,23,26</sup>

Pri priamej syntéze niektorých aniónových derivátov ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a i.) nemá reagent použitý na vytvorenie zásaditého prostredia obsahovať anióny  $\text{CO}_3^{2-}$  a aj z plynnej atmosféry v aparátúre treba odstrániť  $\text{CO}_2$ , pretože uhličitanové deriváty hydrotalkitu sú spravidla najstálejšie (t. j. vznikajú prednostne). Z uhličitanových foriem možno iné aniónové deriváty len veľmi obťažne pripraviť výmenou aniónov<sup>6</sup>. Úspešnejšia býva ich príprava účinkom odpovedajúcich dostatočne zriedených kyselín (napr.  $\text{HCl}$  aq pri udržiavaní takého pH, aby nenastala deštrukcia hydroxidových vrstiev derivátu hydrotalkitu).

Istou modifikáciou koprecipitácie je tzv. indukovaná hydrolyza<sup>39</sup>, používaná pri zmesiach roztokov solí  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$ , napr.  $\text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , z ktorých jednu kationovú zložku ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) možno za kontrolovaných podmienok (pri nižšom pH, než je potrebné na vyzrážanie druhého kationu) pozvoľna vyzrážať pri zmene reakčného prostredia vznikajúcej v dôsledku postupnej oxidácie vzdušným kyslíkom za tvorby hydroxidu  $\text{M}^{\text{III}}$ , ktorá je sprevádzaná pozvoľnou súčasnou tvorbou ostávajúceho hydroxidu  $\text{M}^{\text{II}}$ , napr.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Alternatívne možno jednu zložku ( $\text{MnCO}_3$ ) oxidovať v podobe suspenzie v roztoku druhej zložky ( $\text{MgCl}_2$ ) pri konštantnom pH (asi 9). Na syntézu derivátov hydrotalkitu obsahujúcich v hydroxidových vrstvách atómy dvoch prechodných prvkov  $\text{M}_a$  a  $\text{M}_b$ , z ktorých jeden sa ľahšie redukuje z  $\text{M}^{\text{III}}$  na  $\text{M}^{\text{II}}$ , bola vypracovaná osobitná technika (chimie douce<sup>40</sup>).

Na syntézu hydrotalkitu možno okrem viacerých z predchádzajúcich postupov použiť aj reakciu vodných roztokov hlinitých solí s  $\text{MgO}^{25,26}$ , heterokoaguláciu suspenzie zmesi  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a hydroxid-uhličitanu hlinitého<sup>32</sup>, reakciu  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  s aktivovaným  $\text{MgO}^{28}$ , reakciu  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  s hydromagnezitom alebo inými kryštalo-hydrátmi  $\text{MgCO}_3^{37,38}$  a hydrotermálnu reakciu gélu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  s aktivovaným  $\text{MgO}^{33}$ . Tento postup za použitia  $\text{LiOH}$

(namiesto  $\text{MgO}$ )<sup>33</sup> je však výhodnejší na syntézu  $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+$ , ktorý sa obvykle pripravuje reakciou  $\text{Al}(\text{OH})_3$  s roztokom  $\text{LiCl}^{42-44}$ , čo je v súlade s jeho štruktúrou (obr. 3).

Špecifickú problematiku predstavuje syntéza derivátov hydrotalkitu a jeho štruktúrnych analógov obsahujúcich v medzivrstvovom priestore rozmerne anorganické, príp. organické anióny spravidla s vysokými nábojovými číslami, ktoré podstatne zvažujú medzivrstvovú vzdialenosť a prístupnosť medzivrstvového priestoru pre molekuly rozličných látok. Tieto anióny akoby podopierajú jednotlivé nad sebou uložené vrstvy (t. j. majú funkciu pilierov), čím vytvárajú pórovitý systém, do istej miery podobný ako vpilierovaných smektitoch alebo v zeolitoch. Na rozdiel od zeolitov, ktorých intrakryštalické prostredie je trojrozmerné a má vlastnosti Lewisových kyselín, pilierované deriváty hydrotalkitu vytvárajú dvojrozmerné bázičné prostredie. Velikosť a usporiadanie pórov (kanálov) možno regulovať výškou a tvarom pilierujúcich aniónov, ich počtom (ktorý klesá so vzrastajúcim nábojovým číslom aniónov), spôsobom uloženia (ovplyvneným počtom a rozmiestnením centier kladného náboja v hydroxidových vrstvách) a pod.<sup>10-12,14,15,38,46-57,68</sup>. Napríklad  $[\text{Mg}_3\text{Al}]\text{-NO}_3^-$  nesorbujú ani  $\text{N}_2$ , naproti tomu  $[\text{Mg}_3\text{Al}]\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  je prístupný aj pre molekuly s rozmermi metylcyklohexánu.

Účelne zvolené pilierujúce anióny obsahujúce katalyticky aktívne miesta môžu súčasne pôsobiť ako heterogenizované homogénne katalyzátory rozličných reakcií<sup>51,68</sup>, čo sa rozsiahle využíva predovšetkým pri syntézach organických zlúčenín so značným priemyselným využitím. Organické piliere obsahujúce v štruktúre vhodné donorové atómy možno využiť aj na zakotvenie neutrálnych koordinačne nenasýtených komplexov. Napríklad takýmto spôsobom heterogenizovaný molekulový komplex  $[\text{Co}(\text{salen})]$  je spôsobilý reverzibilne viazať a desorbovať molekulový kyslík, čo možno využiť na jeho izoláciu zo zmesi plynov, prípadne na oxidačné reakcie<sup>38</sup>.

Hydrotalkit a jeho štruktúrne analógy, obsahujúce v medzivrství malé anióny s nízkymi nábojovými číslami, ako je napr.  $[\text{Zn}_2\text{Al}]\text{-Cl}^-$ , možno pilierovať rozmernými aniónmi s vysokými nábojovými číslami, napr. heterovolfrámanmi Kegginovho typu, priamou výmenou aniónov<sup>53,54</sup>, ktorá však obvykle prebieha pomaly. Naproti tomu pilierovanie  $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]\text{-CO}_3^{2-}$  priamou výmenou aniónov, najmä ak majú nízke nábojové čísla, nie je obvykle efektívne<sup>52</sup>. V takomto prípade (hlavne pri málo zásaditých analógoch hydrotalkitu, odvodených od mäkkých alebo hraničných Pearsonových kyselín, napr.  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) je vhodnejšia výmena aniónov v slabo kyslom pro-

stredí, v ktorom primárne prebieha náhrada aniónu  $\text{CO}_3^{2-}$  za anión použitej kyseliny, ktorý sa ďalej vymieňa za pilierujúci anión<sup>49</sup>. Výmenu iónov v kyslom prostredí možno použiť aj pri derivátoch  $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+$ , ktoré sú stabilné v rozmedzí pH 3–11. Priamu výmenu aniónov (bez použitia kyseliny) možno uskutočniť aj s čerstvo pripraveným vlhkým (predtým nevysušeným) hydrotalkitom s veľkým obsahom medzivrstvovej vody<sup>52</sup>, ktorá zvažuje medzivrstvovú vzdialenosť a zvyšuje pohyblivosť aniónov (t. j. možnosť migrácie spôsobenú menšou pevnosťou ich elektrostatického pútania priamo na hydroxidové vrstvy). Tým sa súčasne zlepšuje aj možnosť vstupu a penetrácie rozmerných aniónov do medzivrstvového priestoru. Expanziu medzivrstvového priestoru podporujú predovšetkým anióny  $\text{OH}^-$ , kompenzujúce kladný náboj hydroxidových vrstiev, ako aj interkalácia polyolov (glykolu, glycerolu)<sup>3,38,39,53,55</sup>, *fa<sub>o</sub>r<sub>e</sub>* sa po skončení pilierovania dajú odstrániť vymývaním vodou.

Inou možnosťou pilierovania, využívanou pri zásaditých derivátoch hydrotalkitu, najmä  $[\text{Mg}_m\text{Al}]\text{-A}^{n-}$ , kde by došlo k depolymerizácii polyaniónu, je dvojstupňová reakcia: v prvom stupni sa do medzivrstvového priestoru začlení tereftalátový dianión<sup>31</sup>, ktorý sa potom vymení za pilierujúci izopolyanión alebo Kegginov heteropolyanión<sup>10,47</sup>. Niekedy býva úspešná aj priama syntéza koprecipitáciou<sup>48,99</sup>, napr. pri málo zásaditom analógu hydrotalkitu  $[\text{Zn}_3\text{Cr}]\text{-V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ .

Osobitnú skupinu syntéz aniónových derivátov hydrotalkitu a jeho štruktúrnych analógov predstavuje obnovenie štruktúry kladne nabitých hydroxidových vrstiev reakciou kváziamorfného podvojného oxidu  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$ , pripraveného termickým rozkladom  $[\text{M}_m^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]\text{-CO}_3^{2-}$  (pri asi 500 °C, aby sa zachoval tuhý roztok oxidov a nedošlo k jeho rozpadu na spinel  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  a  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ), s vodným roztokom obsahujúcim soľ odpovedajúceho pilierujúceho aniónu (napr. karboxylátu, ftalocyanínsulfonátu alebo heteropolyaniónu)<sup>38,49,99</sup>. Pre tento typ reakcie sa v anglickej literatúre v rovnakom význame používa viacero výrazov (restoration, regeneration, reformation, reconversion, reconstruction, reconstitution, restructuring, recovery, memory effect), na čo treba pamätať pri spracúvaní literárnej rešerše.

Relatívna spôsobilosť obnovenia štruktúry hydrotalkitových vrstiev, ktoré obsahujú  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$  oktaedricky koordinované hydroxidovými mostíkmi, z tuhých roztokov oxidov  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$ , súvisí s termodynamickými podmienkami tvorby hydroxidu  $\text{M}(\text{OH})_2$  so štruktúrou brucitového typu z oxidu  $\text{MO}$ , ktorý má funkciu matrix pre  $\text{M}^{\text{III}}$ . Napríklad hydrotalkitová štruktúra sa z tuhého roztoku oxidov (Mg,

Al) a (Mg, Fe) obnovuje ľahko (asi za 2 h pri 80 °C), naproti tomu z tuhých roztokov oxidov (Co, Al), (Ni, Al) alebo (Ni, Fe) len za hydrotermálnych podmienok (najmenej za 12 h pri 250 °C)<sup>9</sup>. Dôležitá je aj koordinácia  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$  v tuhom roztoku oxidu, ktorá je určená koordináciou  $\text{M}^{\text{II}}$  v  $\text{MO}$ : pri oxide (Mg, Al) je oktaedrická, pri (Zn, Al) je tetraedrická<sup>99</sup>.

Štúdium priebehu termického rozkladu hydrotalkitu a jeho analógov<sup>17,31,58-66</sup> je dôležité nielen z hľadiska syntézy pilierovaných derivátov, ale predovšetkým z hľadiska využitia medziproduktov a konečných produktov termického rozkladu ako základných katalyzátorov, sorbentov a rozmanitých funkčných materiálov. Preto sa venovala osobitná pozornosť ich chemickému a fázovému zloženiu, tepelnej stabilite, reakčným podmienkam pri ich tvorbe a upotrebení (tlaku a zloženiu plynnej atmosféry, teplotnému režimu), povrchovým vlastnostiam a katalytickej aktivite<sup>13,17,67,70-79,92</sup>.

#### 4. Aplikácie

Súborným zhodnotením využitia katalytických vlastností hydrotalkitu a jeho analógov obsahujúcich v medzivrstvi nie príliš rozmerné anorganické a komplexné anióny, ako aj pilierovaných izo- a heteropolyaniónmi, metalocyklami (aniónové deriváty ftalocyanínu<sup>56</sup> a porfyrínu) v organickej syntéze sa zaoberá práca<sup>69</sup>. Deriváty metalokomplexov ftalocyanínu, porfyrínu a Schiffových báz, interkalované v štruktúrnych analógoch hydrotalkitu, z hľadiska modelov pre biomimetické oxidácie zhodnocuje publikácia<sup>37</sup>. Syntetické a katalytické aspekty anorganicky a organicky pilierovaných zlúčenín rozoberá práca<sup>68</sup>.

Ešte rozsiahlejšia je oblasť využitia produktov termického rozkladu hydrotalkitu a jeho štruktúrnych analógov. Produkty termického rozkladu hydrotalkitu  $[\text{Mg}_{3-x}\text{Al}(\text{OH})_{8-2x}]_2[(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]$  patria medzi tuhé katalyzátory s najvyššou povrchovou zásaditosťou. Keďže obsahujú báziké centrá s rozličnými hodnotami  $\text{p}K_a$ , ktoré možno rozsiahle ovplyvňovať chemickým zložením a metódami prípravy katalyzátora, používajú sa v rozmanitých reakciách vyžadujúcich rozdielnu bázcitu, ako je napr. Knoevenagelova kondenzácia<sup>73</sup> benzaldehydu s 1,3-dikarbonylovými zlúčeninami, Claisenova-Schmidtova syntéza<sup>64, 73,75</sup> chalkónov a flavonónov a Michaelova adícia<sup>73</sup> zlúčenín s reaktívnou metylénovou skupinou na zlúčeniny s aktívanou dvojitou väzbou. Rozsiahle sa skúmala aj aldolová kondenzácia<sup>8+23,74</sup> v plynnej fáze, polyalkoxylácia<sup>77</sup>, ste-

reošpecifická polymerizácia propylénoxidu<sup>79</sup>, polymerizácia laktónov, dehydrogenácia 2-propanolu<sup>73</sup>, epoxidácia<sup>78</sup> a izomerizácia alkénov, aromatizácia, výmena H - D<sup>23</sup> a halogénov (Cl - Br) a i.

Veľký priemyselný význam má konverzia vodného plynu na H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, ako aj nízkotlaková syntéza alkoholov, najmä metanolu zo syntézneho plynu. Multikomponentné oxidové katalyzátory<sup>13-70,72</sup> na tento účel sa často pripravujú kontrolovaným termickým rozkladom viaczožkových derivátov hydrotalkitu, napr. [(Cu,Zn)<sub>3</sub>M<sup>III</sup>(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (M<sup>III</sup> = Al, Cr, Ga) za tvorby ternárnej oxidovej sústavy obsahujúcej tuhý roztok Cu<sup>I</sup> a M<sup>III</sup> v ZnO. Selektivitu voči tvorbe vyšších uhľovodíkov možno regulovať prítomnosťou Co<sup>II</sup> a Cr<sup>III</sup> v sústave. Zmesné oxidy (Ni,Al) a (Ni,Mg,Al)súprekurzormikatalyzátorov syntézy metánu z vodného plynu a z priemyselných plynov obohatených CO. Produkt termického rozkladu [Ni<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O redukovaný vodíkom obsahuje v tomto roztoku oxidov atómy Ni<sup>I</sup>, ktoré sú katalyticky aktívne pri oligomerizácii propylénu. Deriváty hydrotalkitu obsahujúce prechodné prvky sú katalyzátormi Baeyerovej-Villigerovej oxidácie ketónov kyslíkom<sup>76</sup>.

Pri ochrane životného prostredia možno využiť napr. rozličné deriváty hydrotalkitu a medziprodukty ich termického rozkladu, ktoré jednak účinne sorbujú rozličné kyselinotvorné plyny<sup>92</sup>, ako sú CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, jednak odstraňujú ióny rozličných toxických prvkov z priemyslových odpadových vôd<sup>88-90</sup>. Napríklad (Cu<sub>m</sub>Al) derivát hydrotalkitu selektívne odstraňuje z roztokov ióny HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Hydrotalkit i z neho pripravený zmesný oxid sorbujú z roztokov trichlórfenol a trinitrofenol v podobe aniónov<sup>91</sup>. Hydrotalkit sa používa aj vo farmácii ako antacid<sup>22,25,26,34,82,87</sup> a ako selektívny sorbent fosforečnanov zabráňujúci hyperfosfatémii počas dlhotrvajúcej hemodialýzy<sup>87</sup>.

So spôsobosťou hydrotalkitu viazať kyslo reagujúce produkty rozkladu zvyškov katalyzátorov (napr. Zieglerovho-Nattovho typu) a kyselinotvorné plyny súvisí aj jeho upotrebenie ako prímеси do polymérov<sup>85,86</sup> obsahujúcich chlór alebo uvoľňujúcich HCl (polyolefíny, PVC) pri ich spracovaní (formovanie lisovaním) alebo použití (ochranné nátery kovových podkladov). V oblasti syntetických polymérov sa deriváty hydrotalkitu používajú aj ako tepelné a svetelné stabilizátory<sup>83,84</sup> (často v kombinácii (Mg,Zn) Al-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a ako retardéry horenia (napr. v uhličitanovej alebo fosforečnanovej forme)<sup>81,82</sup>.

Samostatnú skupinu aplikácií, rozvíjanú najmä v poslednom období, tvorí syntéza rozličných nanokompozit-

ných materiálov, ako sú tuhé elektrolyty<sup>93</sup> (protonové a aniónové vodiče používané napr. ako senzory), povrchovo modifikované elektródy<sup>94</sup> obsahujúce rozličné anorganické a organické elektroaktívne anióny, komplexné anióny, aniónové deriváty ftalocyanínu a porfyrínu a pod. Vzájomné paralelné usporiadanie metalokomplexov ftalocyanínu, kolmé na hydroxidové vrstvy hostiteľa, umožňuje využiť ich ako jednorozmerné vodiče, keďže tu dochádza k priamemu vazbovému prepojeniu jednotlivých centrálnych atómov kovov. Kyselina 4-nitrohipurová, na rozdiel od väčšiny ostatných kyselín, sa interkaluje do medzivrstvového priestoru [Al<sub>2</sub>Li(OH)<sub>6</sub>]Cl v podobe neutrálnych molekúl (teda nie výmenou za anióny Cl<sup>-</sup>). Tieto sú orientované kolmo na vrstvy { $\infty$ } [Al<sub>2</sub>Li(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (hrúbka medzivrstvy vzrastie z asi 3 Å na asi 18 Å) a tvoria pravidelné usporiadanie dipólov. Prejavujú tak nelineárne optické vlastnosti<sup>95</sup>, na rozdiel od kryštálov samotnej kyseliny 4-nitrohipurovej, v ktorých sú molekuly uložené centrosymetricky. Usporiadanie reťazcov aniónov karboxylových kyselín vhodných štruktúrnych vlastností v medzivrství vytvára produkty s vlastnosťami membrán a selektívnych sorbentov pre rozmerné nepolárne molekuly (pyrén<sup>98</sup>). Interkalácia oligomérov styrénu umožnila modelovo skúmať priebeh jeho emulznej polymerizácie<sup>80</sup>.

Využitie redoxných vlastností kationov tvoriacich hydroxidové vrstvy, príp. aniónov v medzivrství, umožňuje oxidačnú polymerizáciu interkalovaného anilínu v medzivrstvovom priestore<sup>96</sup>, čím sa vytvára nová oblasť pre prípravu tzv. syntetických kovov z organických zlúčenín v podobe nanokompozitov. Polymerizáciou interkalovaného 4-styrénsulfonátu účinkom S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> v medzivrstvovom priestore hydrotalkitu a pyrolýzou vzniknutého polyméru v inertnej atmosfére vzniká mikropórovitý amorfny uhlík so špecifickými vlastnosťami, pričom hydrotalkit po skončení reakcie má funkciu akéhosi kontajneru tohto materiálu<sup>97</sup>. Skúmali sa aj fotochemické vlastnosti sulfidov CdS a ZnS inkorporovaných do medzivrstvového priestoru hydrotalkitu a fotoizomerizácia interkalovaného indolínspirobenzopyránu.

## 5. Záver

Vypracovanie viacerých špecifických metód syntézy zlúčenín s vlastnosťami anorganických anexov s vrstevnatou kryštálovou štruktúrou umožnilo jednak cieľenú modifikáciu chemického zloženia a distribúcie kationov v klad-

ne nabitých hydroxidových vrstvách, jednak zámernú modifikáciu chemického zloženia, elektrónovej štruktúry, stereochemie a distribúcie aniónov a interkalovaných hosťovských molekúl v medzivrstvovom priestore. Tým sa podnietilo intenzívne štúdium ich chemickej reaktivity, fyzikálnych vlastností a využiteľnosti v rozmanitých oblastiach vedy, výskumu a praxe. V dôsledku toho sa z pomerne vzácnej a technicky bezvýznamnej skupiny prírodných aniónových flov stala dôležitá skupina ich syntetických štruktúrnych analógov. Studium syntetických aniónových flov umožňuje interdisciplinárne využitie poznatkov anorganickej chémie, chémie koordinačných zlúčenín, kryštalochémie, chémie tuhých látok, supramolekuly chémie, organickej chémie, chemickej fyziky a náuky o materiáloch pri projektovaní štruktúry, metód syntézy a spôsobov upotrebenia tejto skupiny zlúčenín s cieľom pripraviť materiály s vopred zadaným súborom vlastností pre rozmanité oblasti ich aplikácie.

## LITERATURA

- Čičel B., Novák I., Horváth I.: *Mineralógia a kryštalochémia ílov*. VEDA, Bratislava 1981.
- Bernard J. H., Rost R., ed.: *Encyklopedický přehled minerálů*. Academia, Praha 1992.
- Drits V. A., Sokolova T. N., Sokolova G. V., Cherkashin V. I.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.* 1986, 76; *Clays Clay Miner.* 35, 401 (1987).
- Taylor H. F. W.: *Mineral. Mag.* 39, 377 (1973).
- Brindley G. W., Kikkawa S.: *Amer. Mineral.* 64, 836 (1979).
- Miyata S.: *Clays Clay Miner.* 31, 305 (1983).
- Hernandez-Moreno M. J., Ulibarri M. A., Rendon J. L., Serna C. J.: *Phys. Chem. Miner.* 12, 34 (1985).
- Reichle W. T.: *Solid State Ionics* 22, 135 (1986).
- Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A.: *React. Solids* 5, 219 (1988).
- Drezdron M. A., v knihe: *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis* (Baker R. T. K., Murrell L. E., ed.), str. 140. ACS Symp. Ser. No. 437, American Chemical Society, Washington 1990.
- Jones W., Chibwe M., v knihe: *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications* (Mitchell I. V., ed.), str. 67. Elsevier Applied Science, London 1990.
- Meyn M., Beneke K., Lagaly G.: *Inorg. Chem.* 29, 5201 (1990).
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.: *Catal. Today* 11, 173 (1991).
- Clearfield A., Kuchenmeister M., Wang J., Wade K., v knihe: *Zeolite Chemistry and Catalysis* (Jacobs P. A., Jaeger N. I., Kubelková L., Wichterlová B., ed.), str. 485. Elsevier, Amsterdam 1991.
- De Roy A., Forano C., El Malki K., Besse J. P., v knihe: *Synthesis of Microporous Materials. Vol. 2. Expanded Clays and Other Microporous Solids* (Occelli M. L., Robson H. E., ed.), str. 108. Van Nostrand Reinhold, New York 1992.
- Bookin A. S., Drits V. A.: *Clays Clay Miner.* 41, 551, 558 (1993).
- Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E.: *J. Phys. Chem.* 100, 5827, 5835 (1996).
- Serna C. J., Rendon J. L., Iglesias J. E.: *Clays Clay Miner.* 30, 180 (1982).
- Poroshin I. A., Kotsupalo N. P., Menzheres L. T., Isupov V. P.: *Zh. Strukt. Khim* 35, 158 (1994).
- Terzis A., Filippakis S., Kuzel H. J., Burzlaff H.: *Z. Kristallogr.* 181, 29 (1987).
- Vucelic M., Moggridge G. D., Jones W.: *J. Phys. Chem.* 99, 8328 (1995).
- Miyata S., Kumura T., Shimada M. (Kyowa Chemical Industry): US pat. 3 879 523 (1975); US pat. 3 879 525 (1975); Eur. pat. EP 40 364 (1981).
- Reichle W. T. (Union Carbide Corp.): US pat. 4 086 188 (1978); US pat. 4 458 026 (1984); US pat. 4 476 324 (1984).
- Schneider M., Knecht A. (Goeddecke): US pat. 4 915 957 (1981); Ger. pat. DE 3 145 163 (1981).
- Linke S. (Bayer): Ger. pat. DE 3 346 943 (1985).
- Buehler J. D., Grim W. M. (Rorer International, Overseas): CA pat. 1 198 674 (1985).
- Sambrook R. M., Ross J. R. H. (Dyson Refractories): US pat. 4 530 918 (1985).
- Misra C. (Aluminum Co. of America): US pat. 4 656 156 (1987); US pat. 4 904 457 (1990).
- Bhattacharyya A. (Amoco): US pat. 5 246 899 (1993).
- Misra C., Perrotta A. J.: *Clays Clay Miner.* 40, 145 (1992).
- Labajos F. M., Rives V., Ulibarri M. A.: *J. Mater. Sci.* 27, 1546 (1992).
- McLaughlin W. J., White J. L., Hem S. L.: *J. Colloid Interface Sci.* 165, 41 (1994).
- Mascolo G.: *Appl. Clay Sci.* 10, 21 (1995).
- Porta P., Morpurgo S.: *Appl. Clay Sci.* 10, 31 (1995).
- Yun S. K., Pinnavaia R. J.: *Chem. Mater.* 7, 348 (1995).
- Lopez T., Bosch P., Ramos E., Gomez R., Novaro O., Acosta D., Figueras F.: *Langmuir* 12, 189 (1996).

37. Zikmund M., Hrnčiarová K., Hýbl Č. (SAV): Čs. pat. 277 548 (1992).
38. Zikmund M., Putyera K., Hrnčiarová K.: Chem. Papers 50, 262 (1996).
39. Hansen H. C. B., Taylor R. M.: Clay Miner. 25, 161 (1990); 26, 311, 507 (1991).
40. Delmas C., Barthomieu Y.: J. Solid State Chem. 104, 345(1993).
41. Gutmann N., Muller B., Tiller H. J.: J. Solid State Chem. 119, 331 (1995); 122, 214 (1996).
42. Lee J. M., Bauman W. C.: US pat. 4 116 856(1978); US pat. 4 155 931 (1979); US pat. 4 347 327 (1982).
43. William C.: US pat. 4 348 296(1982).
44. Isupov V. P., Chupakhina L. E., Kotsupalo N. R., Boldyrev V.V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 316, 1144(1991).
45. Chisem I. C., Jones W.: J. Mater. Chem. 4, 737 (1994).
46. Wolterman G. M. (Ashland Oil): US pat. 4 454 244(1984).
47. Drezdzonek M. A. (Amoco): US pat. 4 774 212 (1988).
48. Kooli F., Jones W.: Inorg. Chem. 34, 6237(1995).
49. Kooli F., Rives V., Ulibarri M. A.: Inorg. Chem. 34, 5114, 5122 (1995).
50. Ulibarri M. A., Labajos M., Rives V., Kagunyya W., Jones W., Trujillano R.: Inorg. Chem. 33, 2592(1994).
51. Bhattacharyya A., Hall D. B., Barnes T. J.: Appl. Clay Sci. 10, 57 (1995).
52. Wang J., Tiang Y., Wang R. C., Clearfield A.: Chem. Mater. 4, 1276 (1992).
53. Dimotakis E. D., Pinnavaia T. J.: Inorg. Chem. 29, 2393 (1990).
54. Kwon T., Pinnavaia T. J.: J. Mol. Catal. 74, 23 (1992).
55. Yun S. K., Constantino V. R. L., Pinnavaia T. J.: Micropor. Mater. 4, 21 (1995).
56. Pinnavaia T. J., Perez-Bernal M. E., Ruano-Casero R., Chibwe M. (Michigan State University): US pat. 5 302 709 (1994).
57. Bedioui F.: Coord. Chem. Rev. 144, 39(1995).
58. Rey F., Fornés V., Rojo J. M.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88, 2233 (1992).
59. Valcheva-Tryakova M. L., Davidova N. P., Weiss A. H.: J. Mater. Sci. 28, 2157 (1993); 30, 737 (1995).
60. Hudson M. J., Carlino S., Apperley D. C.: J. Mater. Chem. 5, 323 (1995).
61. Hibino T., Yamashita Y., Kosuge K., Tsunashima A.: Clays Clay Miner. 43, 427 (1995).
62. Del Arco M., Martín C., Martín I., Rives V., Trujillano R.: Spectrochim. Acta A 49, 1575 (1993).
63. Li Z., Giese R. F., Van Oss C. J.: Langmuir 70, 330 (1994).
64. Tichit D., Lhouty M. H., Guida A., Chiche B. H., Figueras F., Auroux A., Bartolini D., Garrone E.: J. Catal. 151, 50 (1995).
65. Constantino V. R. L., Pinnavaia T. J.: Inorg. Chem. 34, 883 (1995).
66. Putyera K., Jagiello J., Bandosz T. J., Schwarz J. A.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, 1243 (1996).
67. Kanan S., Swamy C. S.: Appl. Catal. B 3, 109 (1994).
68. Don Wang J., Serrette G., Tian Y., Clearfield A.: Appl. Clay Sci. 10, 103 (1995).
69. Pinnavaia T. J., Chibwe M., Constantino V. R. L., Yun S. K.: Appl. Clay Sci. 10, 117(1995).
70. Trifiro F., Vaccari A., Clause O.: Catal Today 21, 185 (1994).
71. Klier K., Herman R. G., Vegade G. (Lehigh University): US pat. 4 843 101 (1989); US pat. 5 021 233(1991).
72. Herman R. G., Bogdan C. E., Kumler P. L., Nuszowski D. N.: Mater. Chem. Phys. 35, 233 (1993).
73. Corma A., Fornés V., Martín-Aranda R. M., Rey F.: J. Catal. 134, 58 (1992); 148, 205 (1994).
74. Kagunya W., Jones W.: Appl. Clay Sci. 10, 95 (1995).
75. Climent M. J., Corma A., Iborra S., Primo J.: J. Catal. 157, 60 (1995).
76. Kaneda A., Ueno S., Yamanake T.: J. Mol. Catal. A - Chem. 702, 135 (1995).
77. Laycock D. E. (Dow Chemical Co.): US pat. 4 962 237 (1990); US pat. 4 962 281 (1990).
78. Cativiela C., Figueras F., Traile J. M., Garcia J. S., Mayoral J. A.: Tetrahedron Lett. 36, 4125 (1995).
79. Laycock D. E., Collacott R. J., Skelton D. A., Tchir M. F.: J. Catal. 730, 354 (1991).
80. Shouldice G. T. D., Choi P. Y., Koene B. E., Nazar L. T., Rudin A.: J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem. 33, 1409 (1995).
81. Toyoda Y., Yasue K. (Unilika Ltd.): Jap. pat. 61 118 457(1986).
82. Kosin J. A., Preston B. W., Wallace D. N. (Huber Corp.): US pat. 4 883 533 (1989).
83. Nakamura S., Shoji M., Sugawara I. (Mizusawa Industrial Chemicals): Jap. pat. 61 115 089 (1986).
84. Iwanami T., Moriyama T. (Nippon Synthetic Chemical Industry): Ger. pat. DE 3 617 192 (1987).
85. Akamine H., Sato Y., Kawashima N. (Nissan Ferro Organic Chemical Co.): Jap. pat. 62 153 331 (1987).
86. Miyata S. (Kyowa Chemical Industry): US pat. 4 761 188 (1988).
87. Ookubo A., Ooi K., Hayashi H.: J. Pharm. Sci. 81, 1139 (1992); Langmuir 9, 1418(1993).

88. Sood A. (Aluminum Co. of America): US pat. 4 752 397 (1988). *ganic Chemistry, Slovak*
89. O'Neil G. A., Misra C, Chen A.S.C. (Aluminum Co. of America): US pat. 4 867 882 (1989); US pat. 5 055 199(1991).
90. O'Neil G. A., Nowak J. W., Martin E. S. (Aluminum Co. of America): US pat. 4 935 146 (1990).
91. Ulibarri M. A., Pavlovic I., Hermosin M. C, Cornejo J.: *Appl. Clay Sci. 10*, 131 (1995).
92. Bhattacharyya A. A., Wolterman G. M, Cormier W. E. (Amoco): US pat. 4 728 635 (1988).
93. Moneyron J. E., De Roy A., Forano C, Besse J. P.: *Appl. Clay Sci. 10*, 163 (1995).
94. Therias S., Mousty C: *Appl. Clay Sci. 10*, 147 (1995).
95. Cooper S., Dutta P. K.: *J. Phys. Chem. 94*, 114(1990).
96. Challier T., Slade R. C. T.: *J. Mater. Chem. 4*, 367 (1994).
97. Putyera K., Bandosz T. J., Jagiello J., Schwarz J. A.: *Appl. Clay Sci. 10*, 111 (1995).
98. Dutta P. K., Robins D. S.: *Langmuir 10*, 1851 (1994).
99. Narita E., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J.: *Chem. Lett. 1991*, 805; *Chem. Commun. 1993*, 60.

**M. Zikmund and K. Hrnčiarová** (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Anionic Clays. Structure, Synthesis, Applications**

A review concerns recent progress in the preparation and characterization of synthetic lamellar compounds referred to as anionic clays. The structure of these compounds consists of positively charged hydroxide layers owing to the presence of two octahedrally coordinated metal atoms in different oxidation states ( $M_{1-x}^{II} M_x^{III}$ ,  $Al_2Li$ ,  $Ca_2Al$ ), and of negatively charged interlayers containing various inorganic or organic exchangeable anions. The interlayer region provides reactive medium for the anions as well as for a variety of intercalated polar and nonpolar molecules, such as water, polyols, amines, and immobilized catalytic active metal complexes. These materials and products of their controlled thermal decomposition have been utilized mainly as anion exchangers, sorbents and catalysts for selected conversions of organic compounds, solid state ionic conductors, and precursors of phases for miscellaneous nanocomposite materials.