

5 нм) частиц диоксида титана, что подтверждается присутствием в таком ТК фазы TiO_2 в аморфном состоянии.

Таким образом, синтез пирогенных титанокремнеземов позволил получить новый непористый высокодисперсный неорганический материал, обладающий стабильной в широком температурном интервале структурой, специфическими физико-химическими характеристиками и активными центрами поверхности.

1. Сушко Р. В., Воронин Е. Ф., Чуйко А. А. // Журн. физ. химии. — 1979. — 53, № 9. — С. 2395—2396.
2. Чуйко А. А., Воронин Е. Ф., Тертых В. А. и др. // Адсорбция и адсорбенты. — 1983. — Вып. 11. — С. 22—29.
3. Сушко Р. В., Гетте А. В., Миролюк И. Ф., Чуйко А. А. // Журн. прикл. химии. — 1989. — 57, № 6. — С. 1230—1234.
4. Зарко В. И., Гетте А. В., Козуб Г. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1983. — 19, № 2. — С. 239—241.
5. Гетте А. В., Зарко В. И., Козуб Г. М., Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. — 1988. — 54, № 6. — С. 653—655.
6. Пахлов Е. М., Воронин Е. Ф., Сушко Р. В. // Журн. прикл. спектроскопии. — 1987. — 47, № 2. — С. 311—313.
7. Kriegsmann H., Zicht K. // Zs. Electrochem. — 1958. — 62, N 10. — S. 1163—1174.
8. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевич Э. Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. — Л.: Химия. — 1966. — 641 с.
9. Зарко В. И., Горлов Ю. И., Брей В. В. и др. Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 2. — С. 240—243.
10. Зарко В. И., Козуб Г. М., Сизалов В. Г. и др. // Укр. хим. журн. — 1988. — 54, № 11. — С. 1144—1147.
11. Варшал В. Г., Бобров А. В., Маврин Б. Н. и др. // Докл. АН СССР. — 1974. — 216, № 2. — С. 374—377.
12. Воронин Е. Ф., Пахлов Е. М., Турутина Н. В., Сушко Р. В. // Журн. прикл. химии. — 1989. — 51, № 2. — С. 399—401.
13. Юрченко Г. Р., Морев А. В., Пахлов Е. М. и др. // Укр. хим. журн. — 1988. — 54, № 5. — С. 476—479.
14. Чуйко А. А., Тертых В. А., Козаков К. П. и др. // Адсорбция и адсорбенты. — 1980. — Вып. 8. — С. 39—42.
15. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. — Л.: Наука, 1976. — 140 с.
16. Воронков М. Г., Малетина Е. А., Роман В. К. Гетеросилоксаны. — Новосибирск: Наука. — 1984. — 280 с.
17. Пахлов Е. М., Воронин Е. Ф., Богилло В. И., Чуйко А. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1989. — № 8. — С. 50—52.
18. Гаврилюк К. В., Горлов Ю. И., Назаренко В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 1983. — 19, № 3. — С. 364—367.
19. Лысюк Л. С., Зарко В. И., Огенько В. М. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1988. — № 5. — С. 55—58.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 24.07.90

УДК 541.183

Л. И. Бондаренко, Г. П. Сафро, А. А. Чуйко

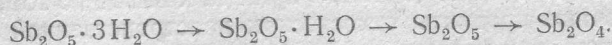
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДА СУРЬМЫ

Проведен аналитический обзор данных исследования кристаллической структуры ионитов на основе гидратированного пентоксида сурьмы — полисурьмяной кислоты. Показано, что эти материалы представляют собой метастабильные фазы типа $Fd3m$, структура которых определяется условиями их получения и хранения, вследствие чего необходимо определять строение ячеек конкретных препаратов данного типа, а не основываться на единой модели каркаса полисурьмяной кислоты.

Интерес исследователей к строению оксидов пятивалентной сурьмы [1—4], которые представляют собой кристаллические тела, принадлежащие к наиболее высокосимметричному классу $Fd3m$, обусловлен их ионообменными и каталитическими свойствами. Анализ литературных данных [1, 5] показывает, что наиболее изученным веществом такого типа является гидра-

© Л. И. Бондаренко, Г. П. Сафро, А. А. Чуйко, 1993

тированный пентоксид сурьмы — кристаллическая сурьмяная кислота. Однако и для этого соединения до настоящего времени нет достаточно обоснованной точки зрения на его состав и строение элементарной ячейки. Так, в [6] отмечено, что процесс самопроизвольной кристаллизации гидратированного пентоксида сурьмы, происходящий на воздухе в течение длительного времени (~5 лет), сопровождается уменьшением и его влагосодержания



Авторы [6], анализируя синтезированные ими воздушно-сухие образцы сурьмяной кислоты (СК), определили в них содержание воды (15,77—20,02 %), соответствующее тетрагидрату $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а после выдержки над серной кислотой — тригидрату $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Исследования дегидратации различных препаратов СК, проведенные в [5, 7], свидетельствуют об отсутствии в них продуктов стехиометрического состава.

В [6, 8, 9] для аморфных препаратов полисурьмяной кислоты предложена формула $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а для кристаллических $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В [10] приводится формула $\text{H}(\text{H}_2\text{O})\text{SbO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, согласно которой входящие в состав сурьмяной кислоты молекулы воды химически неэквивалентны. В [11] кристаллическая сурьмяная кислота представлена в виде $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Анализируя литературные данные, авторы [2] пришли к выводу, что только в ионитах состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вся сурьма может находиться в виде Sb (V); все остальные препараты должны содержать примеси продуктов восстановления.

Предложено также несколько вариантов строения элементарной ячейки кристаллической полисурьмяной кислоты. Так, по данным исследований Делинжера [12, 13], который изучал безводные, по его мнению (прокаленные при 800 °C), оксиды сурьмы (структурный тип $Fd3m$ [1, 14]), в элементарных ячейках данных препаратов размещаются 32 атома Sb в положениях $32e$ (независимый параметр $x = 0,115$) и 48 атомов кислорода в трансляционной группе $48f$ ($x = 0,23$ для Sb_2O_3). В случае же Sb_2O_4 ячейка содержит дополнительно 16 атомов кислорода в положениях $16c$. Однако уже в [15, 16] эта структура была отвергнута, так как авторам не удалось получить препараты со столь высокой, как в [12, 13], плотностью.

Опубликованные данные о необычных ионообменных свойствах сурьмяной кислоты (например, [17—19]) побудили исследователей вновь вернуться к изучению ее строения. В [9] на основании результатов рентгеноструктурных и физико-химических исследований «не полностью окристаллизованной» сурьмяной кислоты сделан вывод о ее принадлежности к кубической сингонии (ГЦК-структура с параметром решетки $a = 1,025$ нм). Основываясь на величине плотности $4,27 \cdot 10^3$ кг/м³, авторы заключили, что элементарная ячейка этого препарата содержит 14 атомов Sb, т. е. сурьмяная кислота состоит из двух полимерных образований, основанных на структурных элементах $\text{Sb}(\text{OH})_6$: тримера с четырьмя кислородными атомами, общими для трех атомов сурьмы, и пентамера с четырьмя атомами кислорода, связывающими группы $\text{Sb}(\text{OH})_6$ вокруг центрального атома Sb (рис. 1).

Согласно этой модели, по мнению Бистли и Хьюза [9], каждая ячейка СК может иметь 9 активных обменных протонов в тримерных структурах, тогда как 5 оставшихся OH-групп пентамера содержат ковалентно связанные водородные ионы, способные к обмену при довольно низкой кислотности раствора. При этом свободные протоны (H^+) должны нейтрализовать отрицательный заряд каркаса ионита и представляют собой активные центры, способные селективно замещаться катионами, структурно соответствующими данной решетке (например, Ag^+). Остальные пять OH-групп обуславливают наличие особо прочной сорбции ионов сурьмяной кислотой.

Между тем ряд утверждений, приведенных в работе [9], у нас, как и у авторов [2], вызывает сомнения. Представляется спорным существование решетки СК с 14 атомами Sb в ячейке, поскольку известно [20], что любая гранецентрированная кубическая решетка класса $Fd3m$ содержит количество структурных элементов, кратное 8. Сомнительна также возможность

существования атомов сурьмы одинаковой валентности в химически неравновесных состояниях. Кроме того, сами же авторы [9] отмечают, что величины расчетных и экспериментальных интенсивностей отражений лишь предположительно совпадают между собой для ряда рефлексов, в то время как некоторые из них (331, 531) вовсе не согласуются с предложенной моделью.

Изучая процесс кристаллизации свежеосаженных препаратов сурьмяной кислоты, Абэ и Ито [6] также пришли к выводу о том, что конечные и промежуточные продукты относятся к пространственной группе $Fd3m$. По результатам этих исследований водородной и обменной K^+ формы СК была разработана модель строения кристаллической сурьмяной кислоты

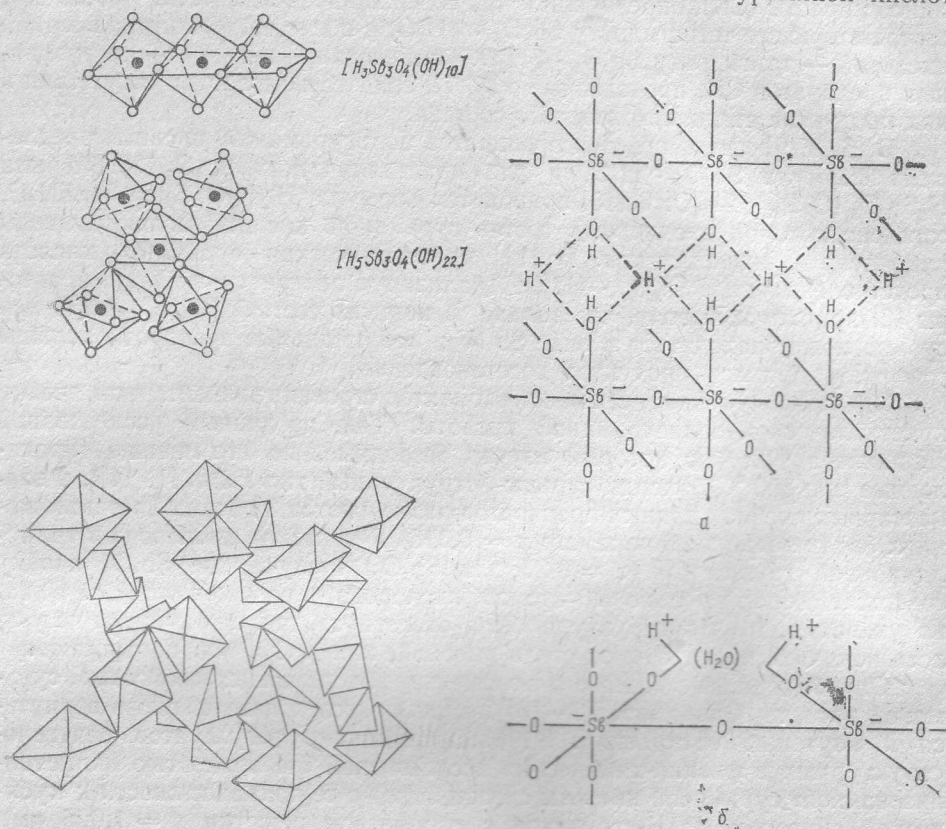
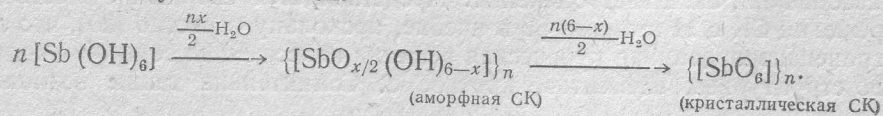


Рис. 1. Модель решетки полисурьмяной кислоты согласно [9]

Рис. 2. Модель кристаллической (а) и аморфной (б) полисурьмяных кислот, предложенная в [5, 8]

(рис. 2), которая, по мнению авторов, хорошо объясняет сорбцию ионов щелочных элементов. Согласно [5], кристаллическая СК содержит две молекулы химически связанной и столько же «свободной» (адсорбированной) воды.

Иная точка зрения о строении сурьмянокислотного полимера изложена в работах [2, 21—24]. По результатам выполненных в них рентгеноструктурных исследований атомы Sb в СК окружены 6 атомами кислорода, т. е. реализуется их октаэдрическая координация. Все вершины образующихся сурьмянокислородных октаэдров обобществлены, т. е. все атомы кислорода выступают в роли связующих мостиков, количество которых и определяет различия между аморфными и кристаллическими препаратами. В кристаллической форме количество атомов $(-O-)$ максимально (≤ 48 в одной ячейке). Таким образом, процесс кристаллизации сурьмяной кислоты в [21] представлен следующей схемой:



Согласно [22—24], а также по результатам работ [25—27], в которых исследовались гидратированные образцы пентоксида сурьмы, используемого также в качестве катализатора парциального окисления и окислительного аммонолиза [28], модель каркаса кристаллической СК (рис. 3) состоит из октаэдров SbO_6 , сочлененных ребрами и вершинами. Элементарная ячейка материала образована из 16 атомов сурьмы, размещенных в трансляционной подгруппе 16с, и 48 атомов кислорода в 48f-положениях с независимым параметром $x = 0,29$ (0,307 по данным [14]).

В построенном таким образом каркасе ионита образуются два типа полостей, сообщающихся между собой через шестичленные сурьянокислородные кольца, свободный диаметр которых $\sim 0,3$ нм, а избыточный отрица-

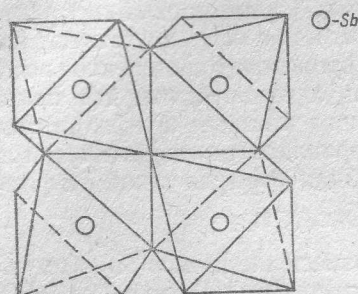


Рис. 3. Фрагмент ячейки сурьмяной кислоты согласно [25—27]

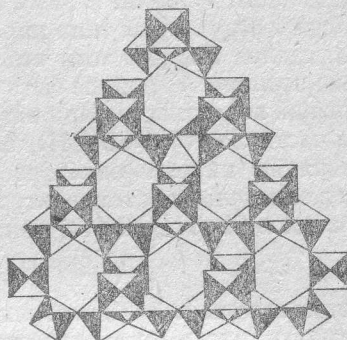


Рис. 4. Модель каркаса полисурьмяной кислоты, предложенная в [2]

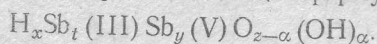
тельный заряд в центре полостей, рассчитанный в [2], равен -1 для малых «окон» и -2 для полостей, образованных шестичленными циклами (рис. 4). По мнению авторов [29], адсорбированные однозарядные катионы должны располагаться в центрах «окон» в положениях 16d, как в типичных пироклорах [30, 31], а поглощенные молекулы воды — в положениях 8b. Таким образом, вода в данной структуре в процессах ионного обмена выступает в роли противоиона H_3O^+ . Группы $Sb-OH$ в обмене катионов не участвуют [32].

Аналогичная точка зрения высказывалась и в работах [33, 34], где исследовались оксидные соединения $Sb(V)$ методом ИК-спектроскопии. Согласно приведенным в них результатам сурьянокислородные октаэдры не образуют сплошного ажурного каркаса, так как в его структуре содержится достаточное количество групп $Sb-OH$, на что указывают наблюдаемые полосы поглощения 1290 см^{-1} (δ_{Sb-OH}) и 3000 см^{-1} (ν_{OH}), а также молекулярно сорбированная вода, связанная довольно прочными водородными связями ($\delta_{OH} = 1670\text{ см}^{-1}$, $\nu_{OH} = 3270\text{ см}^{-1}$). Проведенные в этих работах исследования аморфной, стекловидной и кристаллической СК показали, что при увеличении степени конденсации полимера в ИК-спектрах происходит смещение полос в высокочастотную область ($\delta_{Sb-OH} = 1120-1290$ и $\delta_{HON} = 1630-1670\text{ см}^{-1}$), и этот факт свидетельствует об упрочнении водородных связей $Sb-OH...OH$ и $Sb-OH...OH_2$ в процессе образования кристаллической решетки полимера.

К бесспорным достоинствам этой модели следует отнести в первую очередь то обстоятельство, что она достаточно просто объясняет причины возникновения значительного адсорбционного объема, в котором могут размещаться поглощенные катионы и молекулы полярных адсорбатов. Не возникает также сомнений и относительно предложенного в [2], как и в [27], базиса атомов сурьмы (16с). Вместе с тем представляется спорным утверждение авторов о том, что координационные многогранники атомов $Sb(V)$, образованные хотя и близкими, но различающимися по химическому окружению лигандами ($-O-$, $-OH$, $...OH_2$) являются октаэдрами — фигурами высокой симметрии. Скорее всего, это многогранники неправильной формы (возможно, бипирамиды), степень искаженности которых определяется

количеством и природой адсорбированных молекул. Такое предположение подтверждается тем, что, согласно данным [22, 35], вид рентгенограмм, т. е. наличие определенных (характеризуемых нечетными индексами Миллера) рефлексов и их интенсивность, как и величины констант решетки препаратов, определяются степенью гидратации пентоксида сурьмы в конкретных условиях.

Как уже упоминалось, в ранних работах [12, 15, 36] высказывалось мнение о том, что при термообработке сурьмяной кислоты происходят независимые процессы ее дегидратации и превращения $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в Sb_2O_4 через ряд промежуточных продуктов. При этом отмечено наличие фазы Sb_6O_{13} , вопрос о возможности длительного существования которой не решен до настоящего времени. В [4, 5, 37, 38] продукты дегидратации $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отнесены к структурам типа пирохлора $A_2B_2X_7$. При этом в [39—41], как и в [27], сделан вывод о том, что в исходном (гидратированном) пентоксиде сурьмы позиции А должны быть пусты, так как в нем отсутствуют ионы более низкой валентности. При нагревании происходит постепенное восстановление части Sb (V) в Sb (III), заполняющую эти пустоты, что приводит к образованию пирохлорных фаз переменного состава (Рн-фаз), существующих в определенных температурных интервалах и различающихся содержанием атомов Sb (III). В [40] приведена общая формула такой Рн-фазы:



При этом авторы [38, 40] постулируют размещение атомов Sb (V) в материалах такого типа в октаэдрических позициях, Sb (III) или H^+ (H_3O^+ — в низкотемпературных модификациях) — в кубических позициях А. Положения Х, по их мнению, должны быть заполнены атомами кислорода или OH-группами. Согласно [38, 40], Рн-фазы могут быть получены термообработкой гидратированного пентоксида сурьмы и продуктов совместной кристаллизации оксидов Sb (III) и Sb (V). К аналогичному результату приводит также нагревание на воздухе гидратированного триоксида сурьмы [3].

Рассматривая состояние воды в этих системах, авторы приходят к выводу о возможности ее существования в катионной и анионной подрешетках одновременно. На основании результатов ПМР-исследования Рн-фаз в [42], в противовес данным [33, 34] приведено заключение о том, что в структуре исходного пентоксида сурьмы и продуктов его дегидратации нет ни молекулярной кристаллизационной воды, ни ионов гидроксония. Все же имеющиеся в наличии протоны могут свободно диффундировать внутри октаэдров, а при повышении температуры — во всей решетке СК.

Эта точка зрения вновь подтверждена [43—46] для гидратов типа $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0,88\text{H}_2\text{O}$, где, по мнению авторов этих работ, присутствуют только одиночные протоны, участвующие в ионном обмене. При понижении температуры и увеличении количества воды в решетке часть их превращается в H_3O^+ . Основываясь на этих взглядах, авторы пришли к выводу, что одиночные протоны в ячейке СК находятся в положениях 16с. При понижении температуры они статистически локализуются в решетке (кислород — в 48f и H_2O — в 8a), стабилизируя структуру материала.

Таким образом, в настоящее время литературные источники содержат разноречивые данные о строении препаратов сурьмяной кислоты. Нет единства и во взглядах разных авторов на структуру гидратного покрова этого материала, природу его функциональных групп. Причины этих разногласий, на наш взгляд, заключаются не только в существенно различных экспериментальных возможностях исследователей 30-х годов и современных авторов, но прежде всего в том, что, несмотря на разнообразие методик синтеза сурьмянокислотных ионитов и достаточно подробное описание этого процесса, не было учтено, что все известные способы приводят к получению разных конечных продуктов ввиду различных концентрационных и температурных условий, а также величин рН и природы сопутствующих примесей при осаждении гидроксополимеров. В результате процесс поликонденсации СК сопровождался образованием неравноценных полимерных цепей, а конечные продукты характеризуются невоспроизводимыми свойствами и составом.

Об этом свидетельствует также тот факт, что рентгенограммы синтезированных разными авторами [3, 9, 10, 16, 26, 27] образцов сурьмяной кислоты, явившиеся основой для создания моделей кристалла, различаются между собой количеством рефлексов (от 5 [9] до 30 [27] в тех же пределах d/n) и их интенсивностью. Это обусловлено изменением расположения атомов в элементарной ячейке изучаемого материала.

Поэтому нами с помощью трехмерного синтеза Паттерсона [47, 48] проведена дальнейшая обработка рентгенограмм сурьмяной кислоты, полученных в [8, 9, 27]. В результате на ПЭВМ «Amstrad PC-1640» по программам, аналогичным приведенным в [49], были рассчитаны карты электронной плот-

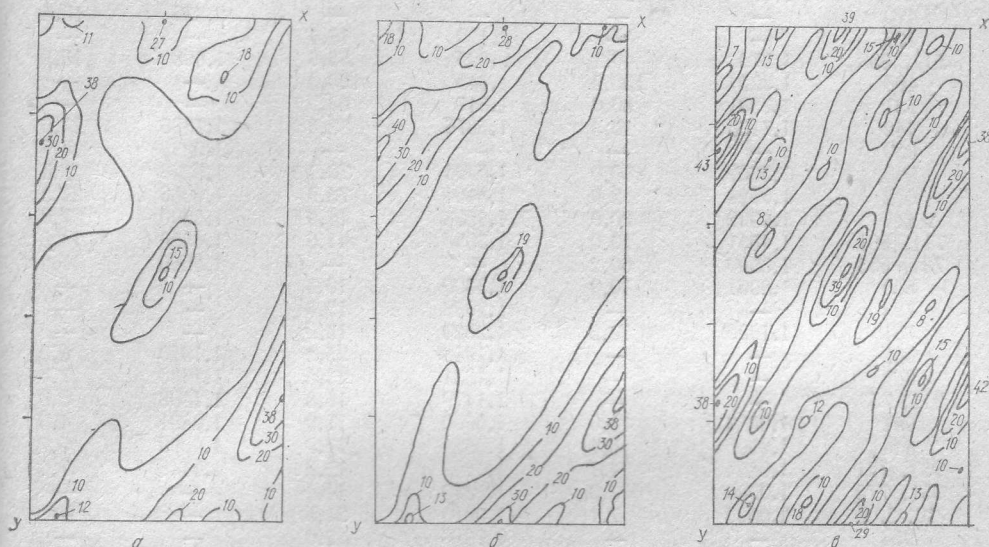


Рис. 5. Карты Паттерсона ($z = 0,75$) препаратов полисурьмяной кислоты, рассчитанные по рентгенограммам, полученным М. Абэ (а), Д. Бистли и Л. Хьюзе (б), Н. Ивенсом (в)

ности различных сечений квадратизованных кристаллов сурьмяной кислоты (величины интенсивности максимумов нормированы по нулевому пику с $K_{\text{норм}} = 50$).

В качестве примера на рис. 5 приведены соответствующие данные для сечения $z = 0,75$, где, как, показано в [47], проще всего определить симметрию ввиду присутствия малого количества пиков-сателлитов.

Сопоставление этих карт показывает, что осуществление их дальнейшей математической обработки нецелесообразно, так как они характеризуют близкие принадлежащие к одной пространственной группе, но разные по расположению атомов в ячейке структуры. Так, если для образцов СК, изучавшихся в [8] или [9] (рис. 5), наблюдается несколько размытых участков повышенной электронной плотности, что свидетельствует о нарушении дальнего порядка в решетке сорбента, то материал, исследованный в [27] (рис. 5), характеризуется структурой с регулярной повторяемостью положений тяжелых атомов ($r_{\text{Sb-Sb}} = 0,363$ нм). Длины связей Sb—O в данном случае характеризуются набором этих величин (от 0,170 до 0,350 нм), что обычно наблюдается, когда исследуемое вещество пребывает в состоянии перекристаллизации.

Можно было ожидать, что причина обсуждаемых отличий состоит в разных условиях получения и хранения сорбентов. В связи с этим нами синтезированы несколько препаратов сурьмяной кислоты по методике М. Абэ [8], а затем проведены их рентгеноструктурные и сорбционные исследования через значительные промежутки времени. Первые измерения, которые были осуществлены через 2 и 12 месяцев с момента синтеза, показали, что для трех параллельных образцов наблюдаются одинаковые сорбционные характеристики, а также идентичные рентгенограммы (табл. 1), измерения и обработку которых проводили стандартными методами [50, 51] с

Таблица 1. Рентгенограммы препарата сурьмяной кислоты в различные периоды формирования

<i>hkl</i>	1 год		3 года		5 лет	
	<i>d/n</i> , 10 ⁻¹ нм	<i>I/I</i> ₀	<i>d/n</i> , 10 ⁻¹ нм	<i>I/I</i> ₀	<i>d/n</i> , 10 ⁻¹ нм	<i>I/I</i> ₀
111	5,00	90,0	6,18	40,8	6,03	100,0
311	3,10	90,2	3,16	82,2	6,14	54,5
222	2,95	100,0	3,05	94,8	3,00	60,5
400	2,58	30,3	2,61	67,2	2,59	16,9
331	2,37	20,8	2,39	28,1	2,39	12,0
420	—	—	—	—	2,336	15,4
422	—	—	2,120	18,4	—	—
511, 333	1,978	40,1	2,005	55,6	1,998	15,8
400	1,822	100,0	1,845	100,0	—	—
531	1,7381	80,0	1,617	65,9	—	—
442	1,7163	10,3	1,5876	3,5	1,7395	27,5
620	—	—	—	—	1,6395	18,5
533	1,5662	10,0	1,5704	70,1	1,5828	8,5
622	1,5524	2,0	1,5104	73,9	1,5656	24,3
444	1,4922	20,0	1,4588	14,9	1,5000	7,8
711, 551	1,4541	10,0	1,3555	41,6	1,4556	14,5
731, 553	1,3500	60,2	—	—	1,3535	17,3
800	1,2961	10,0	1,3000	10,3	—	—
733	—	—	1,2688	12,8	—	—
751	1,1926	10,2	1,2023	13,5	—	—
662	—	—	1,1948	25,2	1,1920	8,8
662	—	—	1,1631	23,5	1,1630	7,4
911, 753	—	—	1,1419	16,8	1,1408	5,8
931	1,0883	11,0	1,0900	11,9	1,0891	4,5
844	1,0600	5,4	1,0624	17,9	1,0599	5,7
933, 771	1,0424	4,1	1,0449	12,9	1,0448	7,4
951, 773	1,0020	3,0	1,0040	14,4	—	—
10, 2, 2	0,9960	7,1	1,0016	24,5	—	—
953	—	—	0,9888	2,0	—	—
11, 1, 1	—	—	0,9688	2,0	—	—
880	—	—	0,9185	83,4	—	—
11, 3, 1	—	—	0,9072	5,3	0,9080	3,0
10, 4, 4; 882	—	—	0,9064	4,8	—	—
775	—	—	0,8851	8,2	—	—
11, 3, 3; 973	—	—	0,8821	6,2	—	—
10, 6, 2	—	—	0,8812	25,4	0,8787	12,3
884; 12, 0, 0	—	—	0,8689	24,2	0,8685	5,4
11, 5, 1; 777	—	—	0,8598	10,9	—	—
11, 5, 3; 975	—	—	0,8367	17,2	—	—

использованием K_{α} -излучения меди и молибдена *. Однако следует отметить, что нами получены материалы, отличающиеся от препарата, описанного в работе [17]. Хранение этих образцов на воздухе в плотно закрытом сосуде в течение продолжительного времени сопровождается постепенным изменением их структуры в пределах одной и той же группы симметрии $Fd3m$, что выражается как в перераспределении интенсивностей некоторых рефлексов (например, наиболее отчетливо наблюдаемых — 111, 222, 440, 531, 622), так и в исчезновении или появлении ряда линий практически во всем изученном (2,000—0,035 нм) диапазоне d/n . При этом наиболее упорядоченной решеткой в исследованном временном интервале обладали препараты, хранящиеся в течение 3 лет с момента синтеза.

Естественно, происходящие структурные превращения сказываются и на сорбционных свойствах сурьмяной кислоты. Так, в процессе хранения данных образцов, наряду с постепенным увеличением плотности (табл. 2), наблюдается монотонное уменьшение сорбционного объема материалов, их обменной емкости. Постепенно понижается также и количество связанной воды. Кроме того, если исходный воздушно-сухой препарат СК по составу

* K_{β} -составляющая поглощалась Ni- и Nb-фильтрами, белое излучение — амплитудным дискриминатором.

примерно соответствовал тетрагидрату, то через 5—6 лет для него получена формула $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее хранение этих ионитов сопровождается постепенным превращением метастабильного исходного кристалла, обладающего разветвленной пористой структурой и значительной сорбционной емкостью, в плотно упакованное твердое тело со структурой пирохлора, аналогичной стибикониту — одному из наиболее устойчивых сурьмянокислотных минералов.

Следовательно, формирование кристаллической структуры сурьмяной кислоты происходит не только на стадии ее синтеза, но и продолжается в течение длительного времени после окончательной обработки исходного полимера. При этом каждый из препаратов проходит через ряд метастабиль-

Таблица 2. Зависимость структурно-сорбционных свойств сурьмяной кислоты от времени ее кристаллизации *

Время кристаллизации	Плотность $\rho \cdot 10^{-2}$, кг/м ³	Сорбционный объем		COE (Na^+) $\cdot 10^{-3}$, кг-экв/кг
		$V_{\text{SH}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг	$V_{\text{SC}_6\text{H}_6} \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг	
2 месяца	—	0,21	0,10	4,3
2 года	4,02	0,12	0,05	4,1
3 года	4,08	0,11	0,03	3,8
5 лет	4,39	0,09	0,03	2,6

* Перед определением плотности и величин V_s по методу, описанному в [52], образцы сурьмяной кислоты обезвоживали при 400 К.

ных состояний решетки кристалла, характеризующихся различной степенью упорядоченности, и вследствие этого определенным набором структурно-сорбционных параметров. В этом, по нашему мнению, заключается основная причина приведенных в разных литературных источниках противоречивых взглядов по поводу строения гидратированного пентоксида сурьмы.

Таким образом, следует рассматривать не единую модель кристаллической ячейки кристаллической полисурьмяной кислоты, как это было осуществлено в [20, 27], а определять структуру конкретного катализатора или сорбента на основе пентоксида сурьмы применительно к условиям его получения и химических взаимодействий. Только такой подход, полностью согласующийся с приведенными в [54] выводами и решениями, может, по нашему мнению, дать достоверную информацию о сущности превращений в оксидной матрице кристаллических материалов на основе сурьмяной кислоты в ходе адсорбционных и химических процессов, протекающих на ее поверхности и в объеме.

1. Абэ М., Ито Т.// Нихон кагаку дзасси.— 1966.— 87, № 5.— С. 417—421.
2. Белинская Ф. А., Милицина Э. А.// Успехи химии.— 1980.— 49, № 10.— С. 1904—1936.
3. Тарасова Л. Г., Оленькова И. П., Дзисько В. А. и др.// Кинетика и катализ.— 1971.— 12, № 1.— С. 1546—1552.
4. Молодцова В. В., Тарасова Д. В., Дзисько В. А. и др.// Там же.— 1972.— 13, № 5.— С. 1258—1268.
5. Jander J., Simon A.// A. anorg. Chem.— 1923.— 127.— S. 68—72.
6. Abe M.// Bull. Chem. Soc. Jap.— 1968.— 41, N 9.— P. 2366—2371.
7. Simon A., Taller E.// Z. anorg. Chem.— 1927.— 162.— S. 253—278.
8. Abe M., Ito T.// Bull. Chem. Soc. Jap.— 1968.— 41, N 2.— P. 333—342.
9. Baestli L. H., Huys D.// J. Inorg. and Nucl. Chem.— 1968.— 30, N 4.— P. 639—649.
10. Jolivet J. P., Lefebvre J.// Rev. chim. miner.— 1973.— 10, N 3.— P. 423—430.
11. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А.// Вестн. Ленингр. ун-та.— 1982.— № 22.— С. 58—62.
12. Dehlinger U., Gloker R.// Z. anorg. und allg. Chem.— 1927.— 165, N 1.— S. 41—45.
13. Dehlinger U.// Z. Phys. Chem. B.— 1926.— 6, N 1.— S. 127—134.
14. Полюнова М. Н., Порай-Кошиц М. А.// Журн. структур. химии.— 1966.— 7, № 4.— С. 642—680.
15. Dählstrom K., Westgren A.// Z. anorg. und allg. Chem.— 1936.— 235, N 2.— S. 153—160.
16. Dählstrom K.// Z. anorg. und allg. Chem.— 1938.— 239, N 1.— S. 57—64.
17. Konecny C., Harf J.// Z. phys. Chem.) (Leipzig).— 1975.— 256, N 1.— S. 17—25.
18. Murthy T. S.// Proc. Chem. Symp. Aligarh.— 1972.— V. 1.— P. 201—208.

19. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. Вестн. Ленинград. ун-та.— 1971.— № 4.— С. 29—34.
20. Бокий Г. В., Порай-Кошиц М. А. Т. 1.— М.: Изд-во Моск. ун-та.— 1964.— 489 с.
21. Новиков Б. Г. Синтез и исследование сурьмянокислого и сурьмянокремнекислого катионитов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1972.— 41 с.
22. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. // Вестн. Ленингр. ун-та.— 1976.— № 22.— С. 100—104.
23. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. // Вестн. Ленингр. ун-та.— 1971.— № 4.— С. 29—34.
24. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. // Вестн. Ленингр. ун-та.— 1971.— № 4.— С. 35—42.
25. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов.— Новосибирск: Наука.— 1978.— 380 с.
26. Тарасова Д. В. Влияние условий получения на величину удельной поверхности гидроокисей. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Новосибирск.— 1973.— 24 с.
27. Оленькова И. П., Тарасова Л. М. // Журн. структур. химии.— 1978.— 19, № 6.— С. 1040—1046.
28. Лазуркин В. И., Рубаник М. Я., Жигайло Я. В. // Катализ и катализаторы. 1967.— С. 54—56.
29. Белинская Ф. А., Милицина Э. А. // Вестн. Ленингр. ун-та.— 1983.— № 4.— 48—56.
30. Lefebvre J., Lemerle J. // С. г. Acad. Sci.— 1972.— 273, N 20.— P. 1280—1282.
31. Vesely V., Pekarek V. // Talanta.— 1972.— 19.— P. 219—262.
32. А. С. № 415035. Неорганический катионит / Белинская Ф. А., Милицина Э. А., Григорова Н. С. (СССР) // БИ.— 1974.— № 6.— С. 19.
33. Баличева Т. Г., Рой Н. И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.— 1973.— 9, № 2.— С. 277—282.
34. Рой Н. И. Исследование гидроксосоединений Sb (V) и продуктов их дегидратации методами инфракрасной спектроскопии и термического анализа: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.— 1974.— 26 с.
35. Белинская Ф. А., Аблесимов Н. Е., Рулева Т. Н., Милицина Э. А. // Ионный обмен и ионометрия.— 1976.— Вып. 1.— С. 51—57.
36. Schrevelius Z. N. // Z. anorg. und allg. Chem.— 1938.— 238.— S. 241—254.
37. Трофимов Б. И., Шейнкман А. И., Клещев Г. В. // Журн. структур химии.— 1973.— 14, № 2.— С. 275—279.
38. Абэ М. // Kore кагаку дзасси.— 1967.— 70, № 2.— С. 2226—2234.
39. Бурмистров В. А., Клещев Д. Г., Конев В. Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.— 1982.— 18, № 1.— С. 91—98.
40. Клещев Г. В., Трофимов В. Г., Клещев Д. Г., Шейнкман А. И. // Кристаллография.— 1996.— 21, № 4.— С. 832—833.
41. Конев В. Н., Клещев Д. Г., Шейнкман А. И., Клещев Г. В. // Физика металлов и их соединений.— Свердловск, 1978.— С. 178—182.
42. Ванин А. Е., Конев В. Н., Клещев Д. Г., Шейнкман А. И. // Там же.— Свердловск, 1978.— С. 183—187.
43. Клещев Д. Г., Бурмистров В. А., Шейнкман А. И., Клещев Г. В. // Докл. АН СССР.— 1979.— 25, № 6.— С. 1358—1360.
44. Бурмистров В. А., Клещев Д. Г., Конев В. Н., Плетнев Р. Н. // Докл. АН СССР.— 1981.— 261, № 2.— С. 366—368.
45. Бурмистров В. А., Клещев Д. Г., Бауэр А. А., Клещев Г. В. // Ионный обмен и ионометрия.— 1984.— № 4.— С. 29—34.
46. Шейнкман А. И., Трофимов В. Г., Гольдштейн Л. М., Клещев Г. В. // Вопросы физики твердого тела.— Челябинск, 1972.— С. 71—78.
47. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство.— М.: Изд-во иностр. лит.— 1961.— 384 с.
48. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии. Теория и практическое применение / Под ред. М. Лэдда, И. Р. Палмера.— М.: Мир, 1983.— 414 с.
49. Тернопольский Б. Л., Сафина З. Ш., Андрианов В. И. Рентген-80. Черноголовка, 1981.— 49 с.
50. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ.— М.: Наука, 1976.— 326 с.
51. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ.— М.: Наука, 1981.— 495 с.
52. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ.— М.: Химия, 1964.— 551 с.
53. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов.— М.: Госгеотехиздат, 1972.— 548 с.
54. Лепешков И. Н. // Журн. неорган. химии.— 1961.— 6, № 6.— С. 1490—1492.