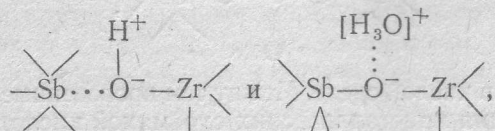


СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ СУРЬМЫ (V) И ЭЛЕМЕНТОВ IV И V ГРУПП

Проведен анализ имеющихся в литературе и полученных экспериментальных данных о строении композиционных материалов на основе гидратированных оксидов сурьмы (V) и элементов IV и V групп. Показано, что введение элементов-заместителей (Si, Ti, Sn, P) значительно замедляет процесс кристаллизации таких систем. Экспериментально установлено, что атомы кремния и фосфора не обладают собственной подрешеткой в образующихся гранецентрированных ячейках $Pd3m$, а в ряде случаев изоморфно замещают атомы сурьмы в определенных положениях ячейки, вызывая искажения в структуре оксидной матрицы. Введение фосфора сопровождается лишь некоторым уменьшением ионизирующей способности Sb-содержащих протоногенных групп, тогда как присутствие кремния в их составе обуславливает появление еще одного типа слабокислотных протоногенных центров.

Поиск новых сорбентов, способных к избирательному поглощению катионов на фоне макро- и микроконцентраций элементов-аналогов, об условил развитие физико-химических исследований композиционных материалов на основе гидратированных оксидов сурьмы и элементов IV и V групп: кремния, титана, циркония, олова, фосфора, мышьяка, вольфрама, хрома и др. По данным [1—3] известно более 17 типов таких препаратов, которые представляют собой эффективные катализаторы и сорбенты, различающиеся селективностью и кислотностью протоногенных групп, химической и термической устойчивостью. Наиболее значительный практический интерес, с нашей точки зрения, представляют полимерные композиции оксидов Sb (V) и элементов IV и V групп периодической системы (Si, Ti, Sn, P), характеризующиеся высокой поглотительной способностью, кислотностью обменных центров, а также избирательностью действия, которой можно управлять, изменяя их химический состав [4—6]. При этом если сорбционные свойства таких материалов в растворах различного состава охарактеризованы достаточно полно, то исследованию структурообразования данных систем, представляющих собой, как правило, кристаллические тела, относящиеся, как и сурьмяная кислота, к структурному типу $Fd3m$, уделено значительно меньше внимания.

Во всех публикациях по данному вопросу [1, 3—13] изучаемые материалы охарактеризованы как сополимеры, образованные регулярно чередующимися звеньями оксидов Sb и иных элементов, входящих в состав конечного продукта. При этом основным структурообразующим началом большинством авторов были признаны атомы сурьмы, связывающие сильнокислотные функциональные группы [1, 3, 6, 12]. Относительно роли «примесных» атомов (Ti, Zr, Si, P и т. д.) в образовании каркаса и ионообменном поведении материалов данного типа авторами [1—18] высказываются различные точки зрения. Так, согласно [14], у препаратов антимоноата титана в обмене ионов участвуют лишь группы Sb—OH. По мнению авторов [4, 7], антимоноат титана состоит из регулярно чередующихся октаэдров Sb и Ti и может быть представлен формулой $TiO_2 \cdot 0,5Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$. При этом сорбционные свойства материала обеспечиваются участием в обмене всех протонов, находящихся в анионном каркасе ионита. В качестве полифункционального катионита, содержащего два типа протоногенных групп:



рассматривают антимоноат циркония авторы работы [8]. В то же время в [7] он охарактеризован как монофункциональный ионит состава $ZrO_2 \cdot$

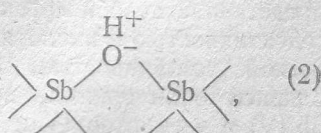
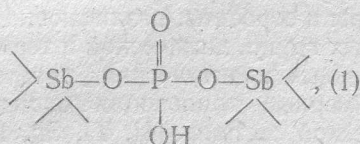
© Л. И. Бондаренко, Г. П. Сафро, А. А. Чуйко, 1993

$\cdot 0,5\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$. Для антимоната олова в [9] предложена структурная формула с одним типом функциональных групп $\text{Sb}-\text{OH}$.

При исследовании сурьмянокислотных ионитов в [6, 10] на основании данных ионообменных экспериментов, а также сравнения дифрактограмм изучаемых полимеров и кристаллической сурьмяной кислоты сделан вывод о том, что при их синтезе образуются сополимеры регулярного строения, и кремний входит в каркас сорбента в виде группировок $[\text{SiO}_{4/2}]^{2-}$ и $[\text{SiO}_{6/2}]^{2-}$. Основным структурообразующим элементом является Sb(V) , с атомами которой, по мнению авторов [10], связаны функциональные группы сорбента.

В отличие от изложенного выше в ряде исследований сурьмянофосфорного катионита [3, 11—15] приведены данные о том, что не только селективность действия, но и степень упорядоченности структуры сорбента определяется концентрацией фосфора в его составе. При $\text{Sb} : \text{P} > 2$ — это аморфные вещества, в случае же $\text{Sb} : \text{P} < 2$ сурьмянофосфорные иониты имеют кристаллическую структуру, аналогичную строению полисурьмяной кислоты. Причем содержание аморфной фазы уменьшается симбатно концентрации в них фосфатов.

Относительно форм существования фосфора в полимерных цепях сорбента, и, соответственно, строения каркаса и природы функциональных групп существует несколько точек зрения. Так, М. Абэ и Т. Ито считают обменными центрами только Sb -содержащие группы, аналогично полисурьмяной кислоте [17]. По мнению авторов [15], в составе таких сорбентов могут существовать фрагменты типа

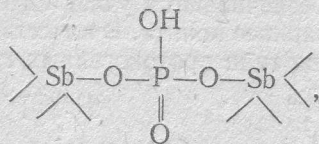


несущие фосфорнокислые обменные группировки (1), а также способные к ионизации в кислой области центры (2).

Высказано и предположение о том, что для богатых фосфором образцов характерно наличие дигидрофосфатных групп, обменивающихся в слабокислой среде. К сожалению, ряд выводов авторов [15] не подкреплён результатами измерений, и это не даёт возможности оценить их достоверность.

По мнению авторов [18], фосфор входит в состав катионитов в виде тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$, которые изменяют плотность зарядов, зафиксированных на обменных центрах, связанных с атомами сурьмы. Часть его может находиться в структуре полимера в виде групп $[\text{PO}_3\text{OH}]^{2-}$, протоны которых способны замещаться катионами в щелочной области. В кислой среде в ионном обмене, по их мнению, участвуют только ионы водорода, компенсирующие заряд сурьмянокислородных октаэдров $[\text{SbO}_{x/2}\text{O}_{6-x}]$.

В то же время в работе [16] приведены результаты изучения структуры и природы обменных центров сурьмянофосфорного катионита методом ИК-спектроскопии. Авторы этого исследования пришли к выводу, что сорбция катионов аморфным фосфатом сурьмы осуществляется двумя типами функциональных групп, часть которых, обменивающаяся при $\text{pH } 1,2-2,0$, представляет собой ионы гидроксония. Другой тип центров — фосфатные группировки



вступающие в обмен в кислой среде. Между тем проведенные нами потенциометрические измерения кристаллических сурьмяной кислоты (СК), сурьмянокремневого катионита (СКК) с соотношением $\text{Sb} : \text{Si} = 4 : 1$ и сурьмянофосфорнокремневого катионита (СФКК) состава $\text{Sb} : \text{P} : \text{Si} = 8 : 1 : 1$ в среде $\text{NaCl}-\text{NaOH}$ с постоянной ионной силой, равной 0,1, показали, что все изученные препараты представляют собой полифункциональные иониты.

для которых характерно наличие двух типов сильнокислотных обменных центров (рис. 1). Влияние элементов-заместителей (P, Si) проявляется прежде всего в некотором уменьшении способности к ионизации центров II типа. При этом введение фосфора в значительной мере нивелирует влияние кремния на ионизирующую способность присутствующих в сорбенте центров

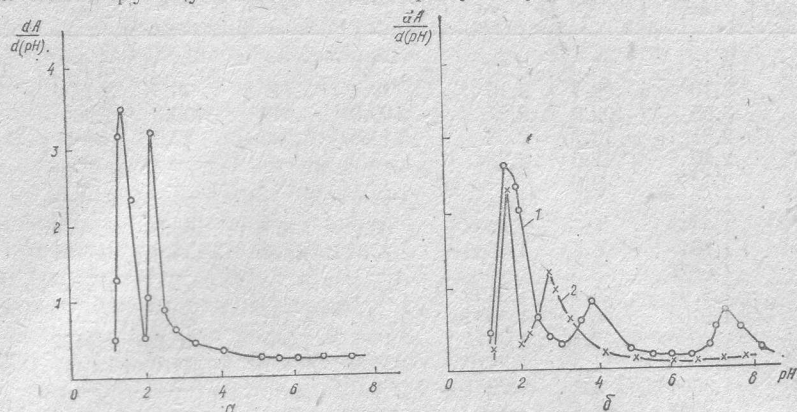


Рис. 1. Распределение протоногенных центров по кислотности:

а — сурьмяная кислота; б — сурьмянокремневый (—1) и сурьмянофосфорнокремневый (—2) катиониты

Бренстеда ($pK_{0,5} = (2,8-3,0)$ для СФКК при соответствующем значении $(3,8-4,0)$ в случае СКК). Кроме того, анализ данных (см. рис. 1) показывает, что в интервале $pH\ 1,0-9,0$ сурьмянофосфорнокремневый катионит не обладает дополнительными обменными центрами, как СКК ($pH\ 7,3-7,5$). Поэтому предположение о наличии у сурьмянокислотных сорбентов, содержащих фосфор в полимерном каркасе, протоногенных центров, связанных с фосфатными группировками [16], представляется неправомерным.

Роль фосфора, по мнению авторов [16], состоит также в том, что он одновременно выполняет функцию связки между сурьмянокислородными октаэдрами. При этом фосфатная группа вместе с прочно связанными молекулами гидратной воды вклинивается в оксисурьмяный полимер, что приводит к образованию в структуре сорбента пор и полостей молекулярных размеров. Присутствие фосфорнокислых групп обеспечивает также трехмерному каркасу лабильность и облегчает процесс диффузии ионов из раствора к внутренним функциональным группам. Такие воззрения на строение сурьмянофосфорнокислого полимера представляются нам наиболее достоверными, так как внедрение в остов сурьмяной кислоты тетраэдров — координационных многогранников P и Si — должно привести к образованию более ажурного каркаса и сказаться на упорядоченности структуры и селективности действия этих материалов, кислотности их протоногенных групп.

Проведенное нами рентгенографическое изучение таких ионитов разного состава показало, что несмотря на то, что все исследуемые сорбенты в полном соответствии с литературными данными [6, 10] кристаллизуются в виде материалов с кубической гранецентрированной решеткой типа $Fd3m$ и близкими параметрами элементарной ячейки ($a = 1,00-1,04$ нм), закономерности их структурообразования определяются природой и количеством элемента-заместителя (P, Si). Как следует из сравнения приведенных в табл. 1 рентгенограмм СКК, СФКК, сурьмянофосфорного катионита (СФК) и осадочной полисурьмяной кислоты, введение в остов материалов атомов фосфора и кремния вызывает некоторые искажения кристаллической структуры сорбентов в пределах единой группы симметрии. При этом, если для СК характерно наличие большого количества интенсивных рефлексов и в области больших углов, то в рентгенограммах сурьмянокремневого катионита даже через 1 год кристаллизации на воздухе отсутствуют отражения в области $d/n < 0,095$ нм. Замещение же половины введенных атомов кремния фосфором приводит к еще большей разупорядоченности решетки. А у СФК после длительного хранения (~ 6 лет) проявляются только наиболее

Таблица 1. Влияние элемента-заместителя на степень упорядоченности кристаллической структуры сорбента

hkl	СК		СКК		СФКК		СФК	
	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0
111	6,18	75,0	5,88	63,6	6,17	92,0	5,97	100,0
311	3,16	88,1	3,10	79,4	3,11	96,3	3,12	70,9
222	3,05	100,0	2,97	100,0	3,01	100,0	2,98	63,6
400	2,61	19,7	2,58	11,5	2,62	22,0	—	—
331	2,40	12,5	2,36	15,0	—	—	—	—
422	2,13	3,0	—	—	—	—	—	—
333, 511	2,0047	4,9	1,9901	21,0	2,0449	21,0	1,9870	21,8
440	1,8448	8,6	1,8303	38,4	1,8770	35,0	1,8239	25,4
531	1,7617	6,1	1,7502	23,0	1,7880	24,0	1,7461	19,5
533	1,5876	9,5	—	—	—	—	—	—
622	1,5704	25,1	1,5595	29,7	1,5901	23,0	1,5563	19,1
444	1,5100	6,7	1,4953	6,0	1,5212	80,6	—	—
711, 551	1,4588	12,2	1,4511	13,5	1,4869	10,2	1,4452	9,1
731, 553	1,3555	11,3	1,3470	11,8	1,4729	14,1	1,3447	9,0
800	1,3000	3,2	1,2961	5,2	—	—	—	—
733	1,2688	1,4	—	—	—	—	—	—
662	—	—	1,1895	18,8	—	—	—	—
840	1,1631	6,0	1,1596	8,8	—	—	—	—
911, 753	1,1419	5,0	1,1397	5,6	—	—	—	—
931	1,0900	3,1	1,0858	3,3	—	—	—	—
844	1,0624	4,3	1,0592	5,6	—	—	—	—
933, 771	1,0449	3,3	1,04427	2,6	—	—	—	—
951, 773	1,0045	3,8	—	—	—	—	—	—
10, 2, 2; 666	1,0016	5,7	0,9996	6,2	—	—	—	—
953	0,9688	0,2	—	—	—	—	—	—
11, 1, 1; 775	0,9368	21,1	—	—	—	—	—	—
880	0,9185	1,2	—	—	—	—	—	—
1, 3, 1; 971	0,9072	4,0	—	—	—	—	—	—
0, 4, 4; 882	0,9949	2,2	—	—	—	—	—	—

Примечание. Образец СКК — Sb:Si = 4:1; препарат СФКК — Sb:P:Si = 8:1:1; сурьмянофосфорный катионит (СФК) — Sb:P = 8:1.

Таблица 2. Изменение структуры сурьмянофосфорнокремневого катионита (Sb:P:Si = 8:1:1) во времени

hkl	3 дня		1 год		3 года		6 лет	
	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0	$d/n \cdot 10^{-1}$, нм	I/I_0
111	5,91	100,0	5,99	95,1	6,16	22,0	5,99	95,0
311	3,11	84,0	3,12	88,0	3,16	96,2	3,13	100,0
222	2,99	96,0	2,98	100,0	3,02	100,0	2,98	99,0
400	2,58	56,6	2,58	25,4	2,62	22,2	2,60	27,5
331	2,37	28,1	—	—	—	—	2,37	12,8
510	—	—	2,03	1,9	—	—	—	—
333, 511	1,9859	25,3	—	—	2,0448	21,6	1,9817	18,6
440	1,8257	38,1	1,8310	41,0	1,7870	35,9	1,8283	34,9
530	—	—	1,7762	19,0	—	—	—	—
531	1,7470	24,3	—	—	1,7880	24,3	1,7454	19,4
533	—	—	1,5961	31,0	—	—	—	—
622	—	—	—	—	1,5901	23,1	1,5671	50,0
444	1,4927	31,4	1,4899	12,2	1,5212	80,1	1,4888	13,2
711, 551	—	—	1,4475	11,4	1,4862	9,2	1,4474	28,4
642	1,3746	10,0	1,3790	20,0	—	—	—	—
731, 553	—	—	1,3508	34,2	1,3841	14,3	1,3460	10,9
800	—	—	—	—	—	—	1,1867	18,0
840	—	—	—	—	1,1931	10,2	1,1555	12,0
911	—	—	—	—	1,1396	10,0	1,1438	10,0
931	—	—	—	—	1,0857	29,0	1,0858	13,6

интенсивные рефлексы, характерные для материалов данного типа. Однако этот препарат сурьмянофосфорной кислоты в момент исследования пребывал не в равновесном состоянии, так как согласно данным, приведенным в табл. 2, введение фосфора значительно задерживает кристаллизацию, которая для катионитов, сформированных из исходного гидрогеля при низких температурах сушки (330—350 К), представляет собой длительный процесс, сопровождающийся, как правило, уменьшением объема внутреннего сорбционного пространства (табл. 3). Так, в СКК в процессе формирования наряду с уменьшением периода ячейки с 1,076 до 1,030 нм произошло также резкое сокращение объема микропор с $0,54 \cdot 10^{-3}$ до $0,19 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Аналогичное явление наблюдается и для СФКК ($\Delta V_s = 0,34 \cdot 10^{-3}$ м³/кг).

Для уточнения мест локализации элементов-заместителей в ячейках исследуемых материалов были рассчитаны карты Паттерсона [19] ($z = 0,75$) (рис. 2 и 3) *. Из этих данных следует, что сурьмянокремневый катионит (рис. 2) не содержит собственной подрешетки атомов кремния, так как соответствующие карты для СКК построены аналогично сечением ячейки сурьмяной кислоты. Их некоторые отличия (за исключением ширины пиков) состоят в том, что на картах СКК $z = 0,75$ и $z = 0,25$ в ряде случаев отсутствуют максимумы высокой интенсивности ($P = 40-45$), соответствующие r_{Sb-Sb} , и на их местах, например, в положениях (1/2, 1/4, 3/4), (0, 3/4, 3/4) наблюдаются пики со значениями $P = 23-25$, которые, по нашему мнению следует отнести к r_{Sb-Si} , т. е. полученные результаты являются экспериментальным подтверждением изоморфного замещения кремнием части атомов сурьмы в узлах кристаллической решетки в процессе формирования смешанных полимеров такого типа. В этом, очевидно, и заключается причина высокой термической и механической прочности сурьмянокремневых катионитов, получаемых в широком диапазоне соотношений $Sb : Si = (1-18) : (10-1)$. Как видно из соответствующих карт Паттерсона (см. рис. 3), такие воззрения справедливы и для сурьмянофосфорнокремневых катионитов, несмотря на то, что ячейки этих материалов характеризуются большей степенью искажения (широкие, частично делокализованные максимумы на картах, уширенные пики на исходных рентгенограммах).

Таким образом, смешанные сорбенты на основе гидратированных оксидов сурьмы (V), а также кремния и фосфора представляют собой регулярные полимеры, формирующиеся аналогично полисурьмяной кислоте [20] в виде метастабильных фаз кубической сингонии, способных к перекристаллизации с целью упорядочения структуры в течение длительного периода времени, продолжительность которого определяется природой и количеством элемента-заместителя. Внедрение фосфора и кремния в структуру $Fd3m$ приводит также к возникновению искажений в элементарных ячейках материала, перераспределению электронной плотности в локальных участках полимерных цепей катионита, и проявляется как в изменении кислотности протоногенных центров, присоединенных к атомам сурьмы и появлении нового типа слабокислотных групп, так и в изменении селективности сорбционного действия этих материалов.

1. Белинская Ф. А., Милицина Э. А. // Успехи химии.— 1980.— 49, № 10.— С. 1904—1936.
2. Иониты в химической технологии. / Под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова.— Л.: Химия, 1982.— 416 с.

* Величины интенсивности максимумов нормированы по нулевому пику с $K_{\text{норм}} = 50$.

Таблица 3. Изменение структурно-сорбционных характеристик сурьмяно-кислотных катионитов во времени*

Время хранения	Сорбционный объем $V_s \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг		Период кристаллической решетки СКК, нм
	СКК	СФКК	
3 дня	0,54	0,50	1,076
2 года	0,48	0,47	1,035
3 года	0,34	0,33	1,033
5 лет	0,27	0,23	1,030
6 лет	0,19	0,16	1,030

* Расчеты проведены по результатам измерений величин сорбции паров воды препаратами СКК и СФКК, предварительно прогретыми при 390 К в течение 6 ч.

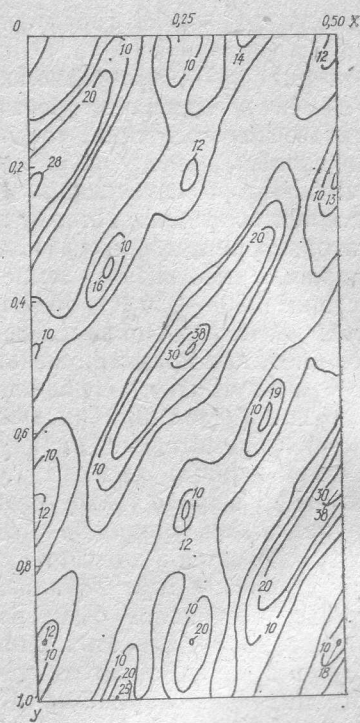
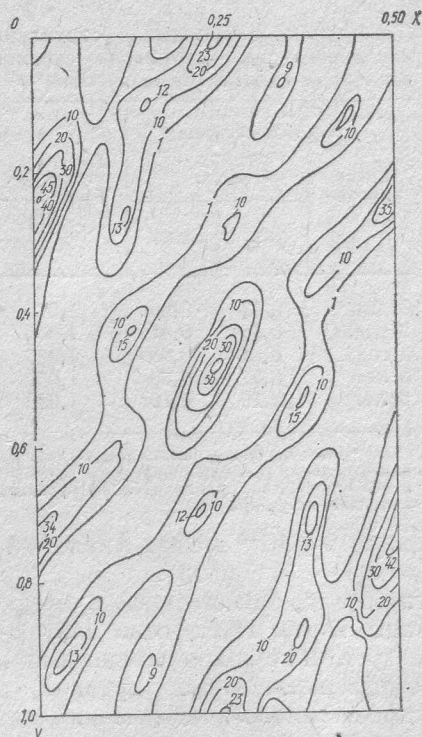


Рис. 2. Карта Паттерсона ($z = 0,75$) кристалла сурьмянокремневого катионита

Рис. 3. Карта Паттерсона ($z = 0,75$) ячейки сурьмянофосфорнокремневого катионита

3. Белинская Ф. А. // Ионный обмен и ионометрия. — 1984. — № 3. — С. 3—14.
4. А. с. № 324213 СССР. Неорганический катионит на основе сурьмы. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. // Б. И. — 1972. — № 2. — С. 54.
5. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. // Ионный обмен и ионометрия. — 1979. — № 2. — С. 21—32.
6. Новиков Б. Г. Синтез и исследование сурьмянокислого и сурьмянокремнекислого катионитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1972. — 41 с.
7. Qureshi M., Zenta N., Nadi S. A., Kumar V. // Talanta. — 1973. — 20, N 7. — P. 609—620.
8. Лапицкий А. Н. Некоторые особенности строения и ионообменные свойства антимо-ната циркония: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Минск, 1975. — 32 с.
9. Qureshi M., Kumar V., Zenta N. // J. Chromatogr. — 1972. — 67, N 2. — P. 351—361.
10. Новиков Б. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. // Ионный обмен и ионометрия. — 1976. — № 1. — С. 66—76.
11. Новиков Б. Г., Матерова Е. А., Белинская Ф. А. // Журн. неорган. химии. — 1975. — 20, № 6. — С. 1566—1572.
12. Крылов В. Н., Астафьева В. А. // Тр. Урал. политехн. ин-та, 1975. — С. 88—91.
13. Милицина Э. А. Исследование фосфорносурьмяных катионитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1974. — 24 с.
14. Белинская Ф. А., Матерова Е. А., Милицина Э. А. и др. // Иониты и ионный обмен. — 1975. — С. 14—18.
15. Тикавый В. Ф., Братенникова А. Н. // Изв. АН БССР. Сер. хим. — 1974. — № 4. — С. 82—85.
16. Астафьева В. Н., Душин Р. Б., Крылов В. Н., Поспелов А. А. // Деп. Л. — Радиевый ин-т, 1974. — С. 14—21.
17. Абэ М., Кэндэ Т., Ито Т. // Коке кагаку дзасси. — 1967. — 70, № 3. — С. 291—296. РЖ. Химия. — 1967. — 20Б1154.
18. Милицина Э. А., Белинская Ф. А. // Ионный обмен и ионометрия. — 1982. — Вып. 3. — С. 81—91.
19. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961. — 384 с.
20. Бондаренко Л. И., Сафро Г. П., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 2. — С. 229—235.