

СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ

О.А. Меженина, В.А. Бурмистров, В.П. Балыкин

Приведены результаты исследования изменения структурных характеристик Me, H-форм полисурьмяной кристаллической кислоты (Me – Li, Na, K, Ag, Ba, Pb) в зависимости от степени замещения α противоионов на ионы металлов, проанализированы дифракционные картины Me, H-форм полисурьмяной кристаллической кислоты, установлены границы существования твердых растворов, образующихся при замещении протонов ионами одно-, двухвалентных металлов.

Ключевые слова: полисурьмяная кристаллическая кислота, ионный обмен, структура типа пирохлор, твердые растворы.

Введение

Полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) относится к классу неорганических ионообменных материалов, которые используются для создания композиционных ионообменных мембран [1]. По данным [2, 3] ПСКК имеет структуру пирохлора (пр.гр. симметрии $Fd\bar{3}m$), трехмерный остов которой образован сочлененными по вершинам $[Sb^V O_6]$ -октаэдрами. В этой структуре ионы сурьмы и кислорода занимают 16c- и 48f- правильные системы точек, а противоионы (ионы оксония) [2] статистически размещаются в 16d-позициях [4].

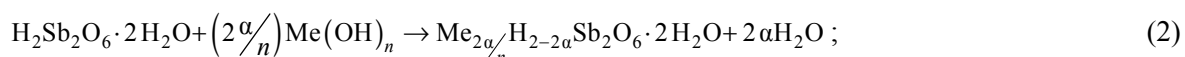
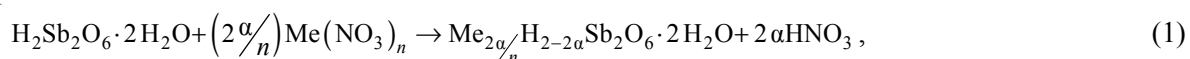
Известно, что ионообменные свойства ПСКК обусловлены диффузионной подвижностью протонных группировок [5]. В щелочных растворах и растворах солей протонные группировки могут быть замещены на ионы одно- и двухвалентных металлов (Li, Na, K, Ag, Ba, Pb). При этом следует ожидать изменение структурных параметров кристаллической решетки [6]. Однако подобные исследования в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы являлось исследование структурных параметров при замещении протонных группировок на ионы Me (Me – Li, Na, K, Ag, Ba, Pb).

Экспериментальная часть

Ионозамещенные формы ПСКК (в дальнейшем Me, H-формы ПСКК; Me^{n+} -Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) получали путем ионного обмена на ПСКК в растворах солей или гидроксидов вышеуказанных металлов. Для этого навеску исходного высушенного образца ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ массой $3,000 \pm 0,002$ г помещали в 100 см³ соответствующего водного раствора известной концентрации и выдерживали при перемешивании в течение 24 часов. При получении Ag, H- и Pb, H-форм ПСКК использовали растворы $AgNO_3$ и $Pb(NO_3)_2$, а остальных Me, H-форм – растворы гидроксидов NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂. По окончании ионного обмена Me, H-формы промывали дистиллированной водой и высушивали.

Для получения Me, H-форм ПСКК с различной степенью ионного обмена изменяли концентрацию растворов. Степень ионного обмена α рассчитывали двумя независимыми методами:

а) из уравнений ионного обмена [7] по изменению концентрации Me^{n+} - или H⁺-ионов в растворе:



б) для Ag, H- и Pb, H-форм, плотность которых существенно изменяется с ростом α , величину α рассчитывали также и из данных гравиметрического анализа по изменению массы Δm образцов до и после ионного обмена из соотношений:

$$\alpha = \frac{K_i}{K_0}, \quad (3)$$

$$K_i = \Delta m / m_{ис}, \quad (4)$$

$$K_0 = \Delta M / M_{ПСКК}, \quad (5)$$

где ΔM – теоретически рассчитанное по реакции (1) изменение молекулярной массы ПСКК при ионном обмене; $M_{ПСКК}$ – молекулярная масса ПСКК. Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах второго класса точности. Титрование суспензии исходной ПСКК проводили по известной методике в статическом режиме [2]. Измерение рН растворов осуществляли милливольтметром рН-121.

Фазовый состав контролировали методом рентгеновского анализа, который проводили на дифрактометре ДРОН 3 (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции 2θ от 10 до 140 град. Параметр a элементарной ячейки определяли по рефлексу (10 6 2). Ошибка в определении параметра a составила $\pm 0,003 \text{ \AA}$.

Результаты и их обсуждение

На кривых титрования ПСКК растворами щелочей соответствующих металлов (Li, Na, K, Ba) выделяются два участка, на которых рН суспензии практически не изменяется с приливанием щелочи, и участок, обусловленный резким увеличением рН (рис. 1). Постоянные значения рН суспензии в широком интервале изменений количества приливаемой щелочи однозначно указывают на поглощение из раствора ионов щелочных металлов, бария полисульфамной кристаллической кислотой. Увеличение рН на втором участке обусловлено увеличением в растворе гидроксильных групп, что свидетельствует о появлении в растворе щелочи. Величину максимальной ионообменной емкости ПСКК для данного иона рассчитывали из результатов кривой титрования и холостого опыта.

При помещении образцов ПСКК в растворы азотнокислого свинца и серебра наблюдается монотонное уменьшение рН исходной суспензии с увеличением степени ионного обмена от 3,7 до 1,3 (при максимальном замещении), что свидетельствует об увеличении концентрации протонов в растворе [8]. При этом отмечено монотонное возрастание массы образцов с увеличением концентрации растворов, что свидетельствует о замещении протонных группировок в структуре ПСКК более тяжелыми ионами серебра и свинца. Полученные данные позволяют заключить, что при ионном обмене происходит эквивалентное замещение ионов водорода, входящих в структуру ПСКК, ионами серебра и свинца. Однако при ионном обмене не все ионы поглощаются твердой фазой ПСКК, часть из них остаётся в растворе. Наблюдается стадийность процесса замещения. Наиболее ярко она проявляется при ионном обмене ПСКК в растворах азотнокислого серебра [8].

Так, на изотерме ионного обмена (рис. 2) выделяются 3 участка, характеризующиеся различным видом зависимости концентрации Ag^+ -ионов в твердой ($\bar{\gamma}$) и жидкой (γ) фазах. На первом участке происходит «быстрый» ионный обмен, при этом практически все ионы серебра из раствора поглощаются твердой фазой, а концентрация ионов серебра в растворе практически равна нулю. Концентрационная область первого участка ионного обмена – $0,4 \leq \bar{\gamma} \leq 2,2$ мг-экв/г. На втором участке ($2,2 \leq \bar{\gamma} \leq 5,2$ мг-экв/г) количество ионов серебра в твердой фазе монотонно увеличивается с увеличением γ и асимптотически приближается к значению 5,2 мг-экв/г (рис. 2). На

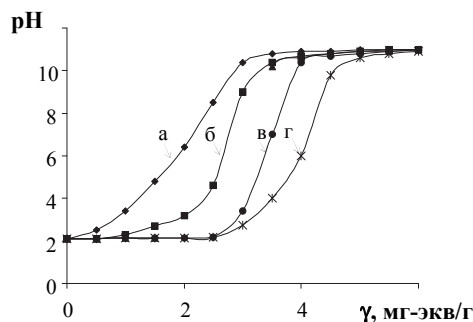


Рис. 1. Кривые титрования ПСКК растворами: (а) – LiOH; (б) – KOH; (в) – NaOH; (г) – Ba(OH)₂

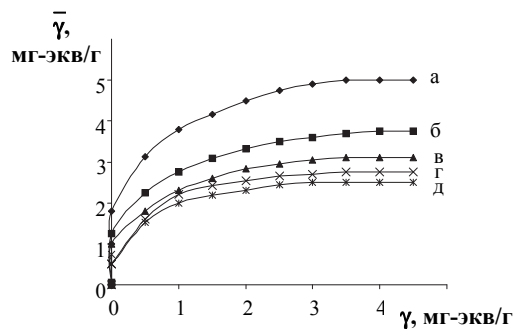


Рис. 2. Изотермы обмена H^+ на Me^+ -ионы в ПСКК: (а) – Ag^+ ; (б) – Na^+ ; (в) – Li^+ ; (г) – K^+ ; (д) – Ba^{2+}

третьем участке изотермы ($\gamma > 3,5$ мг-экв/г) количество ионов серебра в твердой фазе не меняется. Процесс ионного обмена протекает в две стадии. Концентрационные интервалы для первой и второй стадии составляют $0,4 \leq \bar{\gamma} \leq 2,2$ мг-экв/г и $2,2 \leq \bar{\gamma} \leq 5,2$ мг-экв/г соответственно.

Полученные данные коррелируют с результатами других авторов [8, 9]. Так, в [8] приводится кривая изотермы ионного обмена, на которой также выделяются две стадии. При этом γ составляет $0,4 \bar{\gamma}_0$ ($\bar{\gamma}_0$ – теоретическая ионообменная ёмкость). В [9] две стадии ионного обмена авторы связывают с неэквивалентным состоянием противоионов в ПСКК. Согласно этим данным, $\bar{\gamma} = 5/14 \bar{\gamma}_0$.

Таким образом, ионообменная емкость γ ПСКК, рассчитанная согласно (1), в данном случае составляет 5,2 мг-экв/г и близка к теоретической ($\bar{\gamma}_0 = 5,3$ мг-экв/г [10]).

Это свидетельствует о практически полном замещении противоионов ионами серебра. При этом степень ионного обмена α составляет 0,98, что соответствует соотношению замещившихся ионов серебра и ионов сурьмы 1:1.

Проведенные исследования по изменению массы образцов K_i и изотермы ионного обмена позволили получить образцы с различным содержанием ионов металлов и определить составы Me, H-форм ПСКК (см. таблицу).

Количество замещившихся ионов металла в ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$
по данным ионного обмена ($\bar{\gamma}_i$) и гравиметрии (K_i)

№ п/п	$\bar{\gamma}_i$, г[Me]/г	K_i , г[Me]/г	$\bar{\gamma}$, мг-экв/г	α , от. ед
–	Ag, H-формы ПСКК			
1	0,29	0,293	2,7	0,51
2	0,56	0,601	5,2	0,98
–	Pb, H-формы ПСКК			
3	0,30	0,295	1,44	0,54
4	0,55	0,549	2,6	0,98
–	Na, H-формы ПСКК			
5	0,09	0,088	3,8	0,72
–	Ba, H-формы ПСКК			
6	0,14	0,16	1,1	0,40
7	0,32	0,317	2,3	0,86
–	K, H-формы ПСКК			
8	0,10	0,102	2,6	0,49
–	Li, H-формы ПСКК			
9	0,02	–	3,1	0,58

На рентгенограммах исходного ПСКК, а также частично либо полностью замещенных его Me, H-форм (рис. 3) присутствует одинаковый набор дифракционных максимумов (h, k, l). С увеличением количества Me-ионов в пирохлорной фазе происходит закономерное перераспределение относительных интенсивностей между различными группами рефлексов.

По мере увеличения степени ионного обмена α отмечено уменьшение относительных интенсивностей (I_{hkl}) всех рефлексов с нечетными индексами Миллера (рис. 4).

Из анализа полученных данных следует, что при $\alpha = \text{const}$ величина интенсивности I_{hkl} монотонно уменьшается с ростом атомного фактора рассеяния ионов [11]. С учетом рентгеновских данных о сохранении симметрии катионита при ионном обмене перераспределение интенсивностей однозначно свидетельствует о том, что с увеличением количества ионов металлов в твердой фазе меняется структурная амплитуда пирохлорной фазы, а следовательно, изменяется и базис элементарной ячейки. Из этого следует, что ионы металлов проникают внутрь кристаллической структуры, т. е. сорбция носит объемный характер.

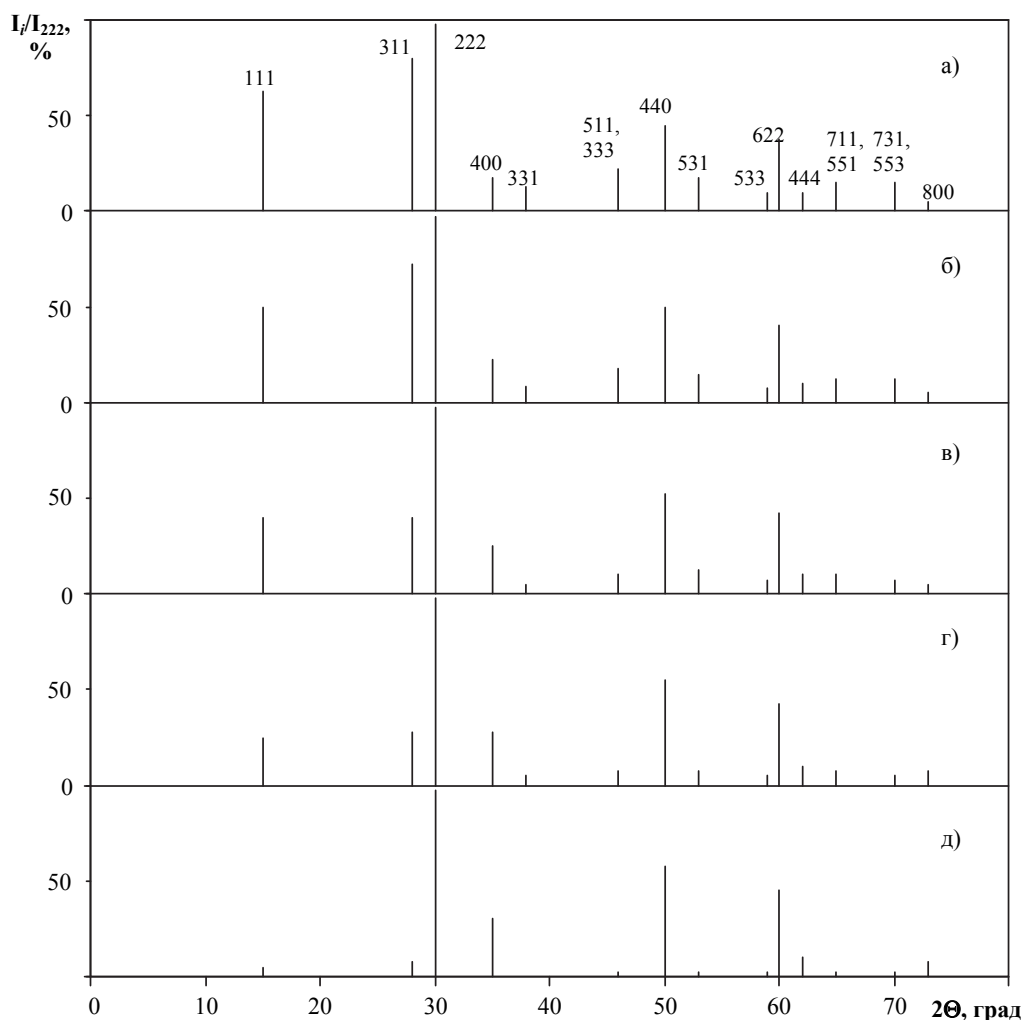


Рис. 3. Штрих-рентгенограммы образцов Me, H-форм, где Me: (а) – Li; (б) – Na; (в) – Ba; (г) – Pb; (д) – Ag

Форма и полуширина одноименных максимумов ПСКК и её Me, H-форм (Me – Li, Na, K, Ag, Ba, Pb) в пределах ошибки экспериментальных данных не изменяются. Это позволяет заключить, что при ионном обмене:

- а) сохраняется симметрия кристаллической решетки катионита;
- б) не происходит существенного изменения размеров областей когерентного рассеяния.

Таким образом, при ионном обмене объемная сорбция ионов металлов происходит не за счет химического взаимодействия между ПСКК и растворами, сопровождающаяся разрушением исходных кристалликов и ростом новых, а осуществляется путем встречной диффузии ионов металлов внутрь кристаллической структуры и ионов водорода – из неё. Встречная диффузия этих ионов, имеющих различный ионный радиус, но одинаковый заряд, приводит к изменению базиса элементарной ячейки пирохлорной фазы без нарушения локальной электронейтральности и симметрии кристаллической структуры.

Кривые зависимости параметра элементарной ячейки воздушно-сухих образцов Me, H-форм ПСКК от степени ионного обмена представляют собой прямые, угол наклона которых различный в зависимости от интервала замещения и иона, принимающего участие в ионном обмене (рис. 5). По мере увеличения степени ионного обмена α величина и знак изменения параметра a зависит от значений ионного радиуса (r_i) Me^{n+} -ионов.

В частности, из исследованных Me, H-форм ПСКК наибольшие по величине изменения параметра a наблюдаются для Li, H- (параметр a уменьшается с ростом α) и K, H-форм ПСКК (параметр a возрастает с ростом α), в состав которых входят Me^{n+} -ионы с наименьшим и наибольшим ионным радиусом соответственно ($r_i(Li^+)=0,060$ нм; $r_i(K^+)=0,133$ нм), а у Na, H- и Ag,

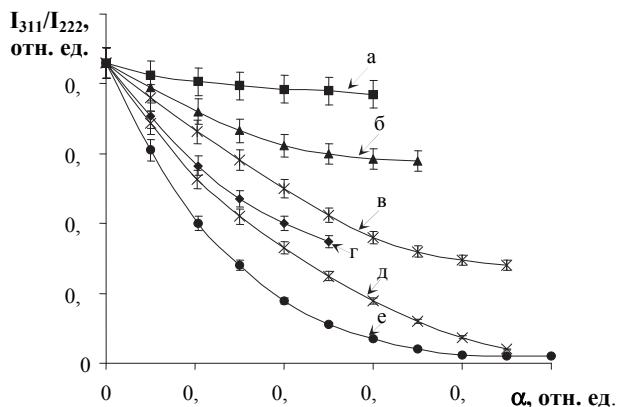


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности рефлексов I_{311}/I_{222} ПСКК от степени замещения H^+ на Me^{n+} -ионы, где Me^{n+} : (а) – Li^+ ; (б) – Na^+ ; (в) – Ba^{2+} ; (г) – K^+ ; (д) – Pb^{2+} ; (е) – Ag^+

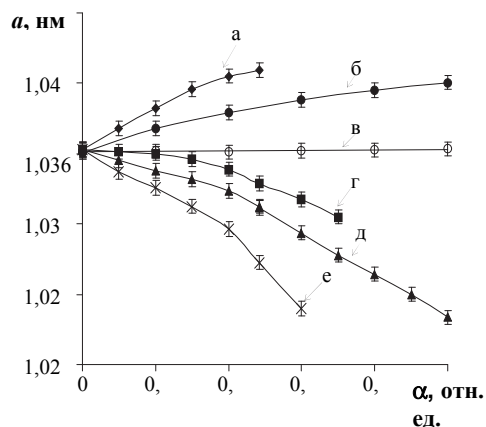


Рис. 5. Изменение параметра a элементарной ячейки ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ от степени замещения (α) H^+ на Me^{n+} -ионы, где Me^{n+} : (а) – K^+ ; (б) – Ba^{2+} ; (в) – Pb^{2+} ; (г) – Na^+ ; (д) – Ag^+ ; (е) – Li^+

H -форм ПСКК ($r_i(Na^+)=0,095$ нм; $r_i(Ag^+)=0,110$ нм [12]) изменения параметра a с ростом α менее ярко выражены (рис. 5).

Из полученных экспериментальных данных о линейном изменении структурных параметров Me , H -форм ПСКК с ростом степени замещения α протонсодержащих группировок в ПСКК на Me^{n+} -ионы следует, что в исследуемой области концентрации ионы металлов статистически распределяются в $16d$ -позициях пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$. Полученные экспериментальные данные позволили построить зависимость параметра элементарной ячейки ПСКК от ионного радиуса металлов, принимающих участие в ионном обмене для одинаковой степени замещения α (рис. 6). Как видно из приведенной зависимости, параметр элементарной ячейки для всех исследованных ионов металла при одинаковом коэффициенте заполнения $16d$ -позиций (8 позиций из 16) линейно возрастает с увеличением радиуса ионов.

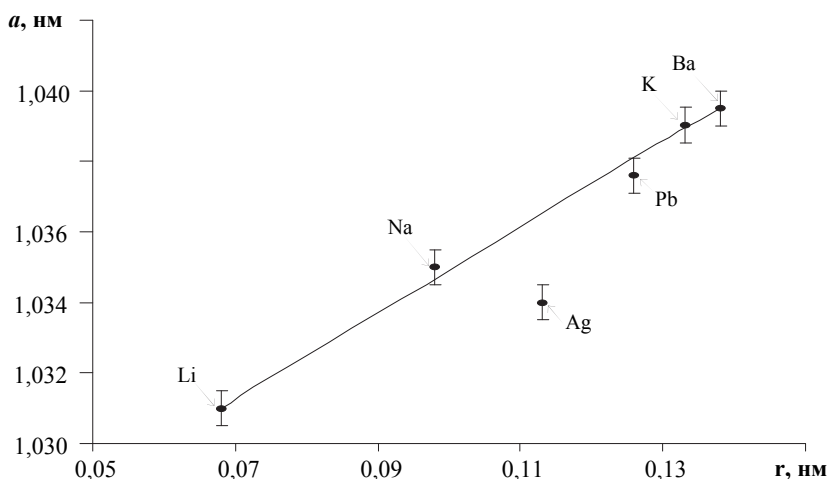


Рис. 6. Зависимость параметра элементарной ячейки a ПСКК от величины ионного радиуса r ионов, статистически расположенных в восьми из $16d$ -позиций структуры пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$

Заключение

На основании выявленных закономерных изменений дифракционной картины Me, H-форм ПСКК и зависимости параметра a элементарной ячейки от радиуса Me^{n+} -ионов можно сделать однозначный вывод о том, что сорбция Me^{n+} -ионов кристаллической полисурьмяной кислотой носит объемный характер, а сами Me^{n+} -ионы в структуре Me, H-форм ПСКК статистически распределены по $16d$ -позициям. Монотонная зависимость межионных расстояний и параметра a элементарной ячейки от степени ионного обмена α и ионного радиуса металлов свидетельствует о том, что с кристаллохимической точки зрения Me, H-формы ПСКК следует рассматривать как твердые растворы гипотетических гидратированных антимонов металлов состава $Me_{16/n}Sb_{16}O_{48} \cdot 8H_2O$ в кристаллической полисурьмяной кислоте с ограниченной областью растворимости.

Литература

1. Особенности гидратации ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами / Е.Ю. Сафронова, В.И. Волков, А.А. Павлов и др. // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 192–198.
2. Белинская, Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. Вып.10. – С. 1904–1936.
3. Abe, M. Synthetic inorganic ion exchange materials. XVIII. Ionexchange equilibria of crystalline antimonite (V) acid with alkali metals / M. Abe // J. Inorg and Nucl. Chem. – 1979. – V. 41, № 1. – P. 85–89.
4. Изменение протонной структуры гидрата пентаоксида сурьмы при термоллизе и ионном обмене / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, В.Н. Конев, Р.Н. Плетнев // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 8. – С. 1959–1963.
5. Протонная составляющая в гидрате пентаоксида сурьмы и её роль в процессе термолиза и ионном обмене / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, А.А. Бауэр, Г.В. Клещев // Ионный обмен и ионометрия: сб. науч. тр. – Л., 1984. – Вып. 2. – С. 28–36.
6. Рентгенографические исследования Me-форм гидрата пентаоксида сурьмы / А.А. Бауэр, Д.Г. Клещев, В.А. Бурмистров и др. // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 20. – Вып. 10. – С. 2471–2475.
7. Кокотов, Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
8. Две стадии ионного обмена в системе ГПС – H_2O / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, А.А. Бауэр и др. – Люберцы, 1981. – Деп. в ВИНТИ, № 3464-81.
9. Baetsle, L.H. Structure and ion-exchange characteristics of polyantimonite acid / L.H. Baetsle, D. Huys // J. Inorg and Nucl. Chem. – 1968. – V. 30, № 2. – P. 639–649.
10. Abe, M. Synthetic inorganic ion-exchange materials. XXI. Ion-exchange properties on crystalline antimonite (V) acid / M. Abe, M. Tsuji, N. Kimura // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1981. – V. 54. – P. 1300–1324.
11. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: ГИФ-ФЛ, 1961. – 863 с.
12. Бурмистров, В.А. Структурные изменения гидрата пентаоксида сурьмы при ионном обмене в системе ГПС – $AgNO_3$ – H_2O / В.А. Бурмистров, В.Н. Конев, Е.А. Иванова // Труды Челябинской научно-практической конференции по физике и химии твёрдого тела: тез. докл. – Челябинск, 1981. – С. 60.

Поступила в редакцию 13 февраля 2012 г.

STRUCTURE AND ION EXCHANGE PROPERTIES CRYSTALLINE POLYANTIMONIC ACID

The present paper dwells upon the results of investigations of changes in structural characteristics of the Me, H-forms crystalline polyantimonic acid (Me-Li, Na, K, Ag, Ba, Pb), depending on the degree of substitution of a counter to the metal ions. The diffraction patterns of Me, H-forms crystalline poliantimonic acid were analyzed, and the boundaries of existence of solid solutions formed by replacement of proton ions one-, divalent metals were determined in this paper.

Keywords: crystalline polyantimonic acid, ion exchange, pyrochlore structure type, solid solution.

Mezhenina Olga Alexandrovna – Postgraduate Student, Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, 454021.

Меженина Ольга Александровна – аспирант кафедры физики конденсированного состояния, физический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: next_512@mail.ru

Burmistrov Vladimir Alexandrovitch – Dr. Sc. (Physico-mathematical), Dean of the Chemical Department, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, 454021.

Бурмистров Владимир Александрович – доктор физико-математических наук, декан химического факультета, Челябинский государственный университет. 454021, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: burmistrov@csu.ru

Balykin Vladimir Petrovitch – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Department of Physical and Analytical Chemistry, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, 454021.

Балыкин Владимир Петрович – доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: balykin@csu.ru