

УДК 541.183.12

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ
СУРЬМЫ (V)**

Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина

Обобщены результаты исследований неорганических ионитов на основе труднорастворимых кислородных соединений сурьмы (V): полимерной сурьмяной кислоты и ее многочисленных производных, включающих кроме сурьмы (V) один или два многовалентных элемента (P, Zr, Nb, Ti, Te и т. д.). Дан анализ подходов к рассмотрению состава, структуры, природы ионообменных свойств. Приведены способы получения, характеристики различных типов ионитов, показаны возможности их практического применения.

Библиография — 212 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1904
II. Полимерные сурьмяные кислоты	1905
III. Синтез и свойства смешанных катионитов — производных сурьмяной кислоты	1915
IV. Применение катионитов	1930

I. ВВЕДЕНИЕ

Потребности науки и техники в селективных ионообменных материалах, обладающих высокой термической и радиационной стойкостью, послужили причиной возрождения в 50-е годы интереса к неорганическим ионитам и широкого исследования ионообменных свойств различных труднорастворимых неорганических соединений. Среди известных в настоящее время неорганических ионитов большое место занимают труднорастворимые кислородные соединения пятивалентной сурьмы: полимерная сурьмяная кислота и ее различные производные, включающие кроме Sb (V) один или два многовалентных элемента, таких как P, Zr, Nb, Ti, Te и т. д.

Большое количество работ в области синтеза, исследования и применения этих катионитов, обусловлено их необычными селективными свойствами и возможностями решения практически важных задач с применением ионообменной технологии. Существующие обзоры по неорганическим ионитам^{1–5}, включающие соединения Sb (V), не отражают достижений последних лет. Кроме того, общим для всех зарубежных обзоров является недостаточно полное освещение работ, проводимых в нашей стране.

Цель предлагаемого обзора — восполнение этого пробела, обобщение результатов исследования ионитов на основе соединений Sb (V) как литературных, так и собственных, полученных в лаборатории ионного обмена кафедры физической химии Ленинградского государственного университета. При этом авторы старались обратить внимание не только на решенные, но и спорные вопросы, касающиеся условий синтеза, подходов к рассмотрению состава, структуры, природы ионообменных

свойств. Давая характеристику различных типов ионитов, авторы стремились отметить их достоинства, недостатки, возможности практического применения.

II. ПОЛИМЕРНЫЕ СУРЬЯННЫЕ КИСЛОТЫ

Изучение ионообменных свойств полимерных сурьмянных кислот (гидратированные окислы Sb (V), гидроокись Sb (V), гидратированная пятиокись сурьмы, гидраты пятиокиси сурьмы) было начато почти одновременно в нескольких странах. Первые широко доступные публикации относятся к 1965—1969 гг. Здесь следует назвать работы Лефевра⁶, Лефевра и Гаймара⁷, Абе и Ито^{8, 9}, Бетсли и Хайза¹⁰, Гирарди и Саббони¹¹. В нашей стране исследование ионообменных свойств и структуры сурьмянных кислот начато в 1965 г., первые публикации относятся к 1967—1969 гг.^{12, 13}.

В этих работах отмечалась высокая обменная емкость сурьмяной кислоты (до 5 мг-экв/г или 20 мг-экв/см³), способность к обмену ионов в кислых растворах, селективность к ионам Sr²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Na⁺, K⁺. Однако уже тогда были высказаны различные точки зрения на природу ионообменных свойств, состав и структуру полимерной сурьмяной кислоты; было показано, что селективные свойства существенно зависят от способа получения.

Основные принципы получения труднорастворимых (так называемых осажденных) сурьмянных кислот и антимонатов разработаны в прошлом веке. С тех пор, естественно, многое изменилось в представлении о природе этих соединений. В настоящее время общепринято^{14—21}, что мономерная сурьмянная (V) кислота — исходный материал для получения нерастворимых форм — представляет собой сильную одноосновную комплексную гексагидроксосурьмяную кислоту H[Sb(OH)₆], которая может существовать непродолжительное время только в растворе, затем в результате конденсации через 2—3 суток выпадает в осадок в виде полимерной сурьмяной кислоты^{18, 19—22}. Склонность к конденсации характерна также для солей H[Sb(OH)₆] — гексагидроксоантимонатов^{23—25}.

Исследованию состояния сурьмы (V) в растворах, механизма процессов старения растворов сурьмяной кислоты и антимонатов посвящены работы^{26—35}. Можно отметить, что некоторые вещества оказывают «стабилизирующее» действие на растворы сурьмяной кислоты (например H₂O₂, оксосоединения^{19, 36, 37}, мышьяковистая³⁸ кислота), другие — ускоряют выпадение осадка (например добавки KCl^{19, 36}).

В связи с этим при синтезе труднорастворимых сурьмянных кислот, а тем более при получении смешанных сорбентов следует фиксировать большое число параметров, характеризующих исходные растворы: концентрацию и pH, способы приготовления, условия и сроки хранения, присутствие других веществ и т. д.

1. Получение аморфной сурьмяной кислоты

Аморфную сурьмянную кислоту (СКА) можно получать следующими способами:

а) действием растворов минеральных кислот (HCl, HNO₃) на растворы так называемых кислых пироантимонатов калия или натрия *^{10, 13, 23, 39, 40—43};

* Термин «пироантимонат», отражающий ранее существовавшее неправильное представление о том, что сурьма, подобно фосфору, может образовывать мета-, орто- и пиро-сурьмяные кислоты и соли, еще встречается в учебной и научной литературе. Сомнения в существовании такой аналогии высказывались еще в прошлом веке (см., например,⁴⁴). Более поздние исследования показали, что в действительности пироантимонаты представляют собой гексагидроксоантимонаты типа M(I)[Sb(OH)₆]^{15, 16, 20, 21} или продукты их частичной конденсации^{45, 46}.

б) гидролизом $SbCl_5$ водой, хлорной водой или разбавленными растворами NH_4OH ^{13, 23, 42-44, 47},

в) действием на $SbCl_3$ таких окислителей, как HNO_3 или $HNO_3 + HCl$ ^{44, 48-50}, H_2O_2 ^{24, 45, 51} с последующим разбавлением полученного раствора большим количеством воды;

г) растворением металлической сурьмы в царской водке и выпариванием раствора при повторных добавлениях азотной кислоты^{43, 52, 53};

д) растворением Sb_2O_3 в царской водке⁵⁴ с последующим гидролизом;

е) растворением свежеосажденной сурьмяной кислоты с последующим вымораживанием растворителя⁴⁴;

ж) ионообменным способом, разработанным сравнительно недавно⁵⁵. Раствор $K[Sb(OH)_6]$ пропускается через водородную форму сильнокислотного катионита с целью получения раствора $H[Sb(OH)_6]$ ^{18, 19}, который затем вымораживается⁵⁶ или осторожно выпаривается с последующим высушиванием над P_2O_5 ^{13, 42} или над $CaCl_2$ ^{57, 58}.

Получению аморфной кислоты способствует низкая температура гидролиза, малое время пребывания осадка в маточном растворе (4 час⁴³, 1 сутки⁴²), низкая температура высушивания полученной кислоты^{44, 56}. Эти же факторы способствуют получению аморфного продукта с большей растворимостью⁴⁴.

При промывании осадков СКА водой наблюдается диспергирование, увеличивающееся по мере отмывания электролита. Для уменьшения потерь сурьмяной кислоты и получения более стабильного продукта СКА авторы^{43, 59} рекомендуют отмывать холодной водой, отделяя осадок от промывной воды центрифугированием. В⁵⁶ замораживали раствор сурьмяной кислоты, полученной ионообменным методом, а затем обрабатывали осадок спиртом при $-4^\circ C$. Получающиеся гранулы быстро фильтровали и высушивали при $25^\circ C$. Для уменьшения потери сурьмы при промывании СКА рекомендуется высушивать образцы, неполностью отмытые от ионов хлора, а затем проводить окончательное высушивание¹³.

Составы СКА изменяются в достаточно широких пределах. Сразу после осаждения значения n в эмпирической формуле $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, отражающей состав осадков, могут достигать $29-30$ ^{43, 47}. Затем происходит быстрая потеря воды. Относительно устойчивые аморфные (а также рентгеноаморфные) образцы СКА могут содержать от 3 до 8 молекул воды на одну молекулу Sb_2O_5 ($n=5-8$ ^{13, 42}, $n=4-5$ ⁴³, $n=3$ ^{57, 58}).

Аморфная сурьмяная кислота не является стабильным продуктом и при хранении самопроизвольно переходит в кристаллическую сурьмяную кислоту. При хранении сухих образцов при комнатной температуре признаки кристалличности обнаруживаются примерно через три месяца, через 1,5—2 года кристаллизация завершается^{13, 42}.

2. Получение кристаллической сурьмяной кислоты

При получении кристаллической сурьмяной кислоты (СКК) могут быть использованы те же методы, что и при получении СКА. Процесс кристаллизации СКА можно осуществить либо в маточном растворе (кристаллизации способствует длительное время старения, увеличение температуры маточного раствора, увеличение концентрации минеральной кислоты^{32, 43, 54, 59, 60, 61}), либо при термообработке осадка, отделенного от раствора.

Так, например, Абе и Ито^{43, 59} получили образцы с высокой степенью кристалличности гидролизом $SbCl_5$ в большом количестве воды с последующим выдерживанием осадка в маточном растворе при $30^\circ C$ в течение

20 дней. Время выдерживания в маточном растворе сокращается до 4-х часов при увеличении температуры до 60° С и увеличении концентрации кислоты, на фоне которой ведется гидролиз.

Более разноречивы сведения об условиях получения СКК термическим обезвоживанием аморфной кислоты и оптимальных условиях высушивания кристаллических образцов. Рекомендуется (см.^{13, 42, 62}) проводить кристаллизацию аморфной кислоты высушиванием в течение 2—3 суток в интервале температур 110—180° С, в котором по данным термического анализа сорбция воды обратима^{13, 42, 59, 61}. Полученные при таких условиях образцы СКК представляют собой белый порошок или легко рассыпающиеся гранулы состава $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=3-4$), не склонные к пептизации; по данным электронно-микроскопического исследования они представляют собой кубические кристаллы размером $\sim 0,1 \text{ мк}$ ¹³. При более низкой температуре кристаллизация идет медленно, при более высокой — возможны структурные превращения, связанные с восстановлением Sb (V) до Sb (III), ведущие к изменению ионообменных свойств.

Следует отметить, что во многих работах образцы СКК (в том числе гидратированную пятиокись сурьмы фирмы C. Erba, Италия) получают выдерживанием аморфных образцов при 270° С^{11, 54, 61}. Образцы обладают хорошими механическими свойствами⁵⁴, но, по-видимому, представляют собой продукт термического превращения сурьмяной кислоты, о чем свидетельствует желтая окраска образцов^{54, 61}, уменьшение относительной интенсивности рефлексов с нечетными индексами^{13, 61, 69}, меньшие потери веса при прокаливании до 900—1000° С по сравнению с образцами, не подвергавшимися термообработке^{54, 61}.

Кроме СКА и СКК можно получать стеклообразную сурьмяную кислоту растворением свежеосажденной сурьмяной кислоты в горячей воде с последующим выпариванием и быстрым охлаждением раствора^{43, 57—59}.

Выбор условий и температуры кристаллизации СКК во многом определяется взглядами авторов на состав, структуру, природу ионообменных групп, на процессы, сопровождающие термическое разложение. В связи с этим рассмотрим некоторые наиболее важные результаты физико-химического исследования сурьмяных кислот.

3. Результаты некоторых физико-химических исследований. Структура сурьмяных кислот

Физико-химическое исследование кислородных соединений Sb (V) условно можно разделить на два периода. Первый связан в основном с изучением состава окислов Sb (V) и началом рентгеноструктурных исследований. Второй — с исследованием ионообменных и катализитических свойств окислов Sb (V). Для этого периода характерно широкое привлечение новых методов — дериватографии, рентгеновской дифракции, в том числе высокотемпературной, ИК-спектроскопии и т. д.

Исследования первого периода не решили вопроса, образует ли Sb_2O_5 гидраты определенного или неопределенного состава. Среди продуктов дегидратации и термического разложения указывались гидраты $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ с $n=3, 2, 1$ (по аналогии с фосфорными кислотами), а также $n=6, 5, 4^{1/2}, 4$ (см. обзор⁴⁷) или, например, $n=6; 4; 3; 2; 1,5$ ⁶³, безводная Sb_2O_5 , Sb_3O_6OH , Sb_6O_{13} , Sb_2O_4 и Sb_2O_3 .

Исходная окись $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ и продукты прокаливания вплоть до 800° С (образование Sb_2O_4) имеют сходную кристаллическую структуру (структура типа пирохлора, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ ^{64—67}). Рентгенографические данные гидратов ($n=3, 1$) и указанных продуктов про-

каливания содержатся в таблицах ASTM, хотя право на существование как определенных гидратов, так и некоторых продуктов прокаливания оспаривается до сих пор.

Так, $Sb_3O_6OH^{64}$ не найден в работах^{43, 68} и категорически отрицается в работе⁶⁹. Вместо $Sb_6O_{13}^{70}$ предлагается соединение $Sb_2O_{4,35}^{69}$, состав которого практически идентичен Sb_6O_{13} . Сомнения в существовании безводной Sb_2O_5 высказывались и раньше^{64, 71}.

Авторы работ^{66, 67}, приведя рентгенографические данные для $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$, $Sb_2O_5 \cdot H_2O$, Sb_2O_5 и Sb_2O_4 , указали, что соединение, обозначенное ими Sb_2O_5 , содержало воду в количестве не менее одного моля на

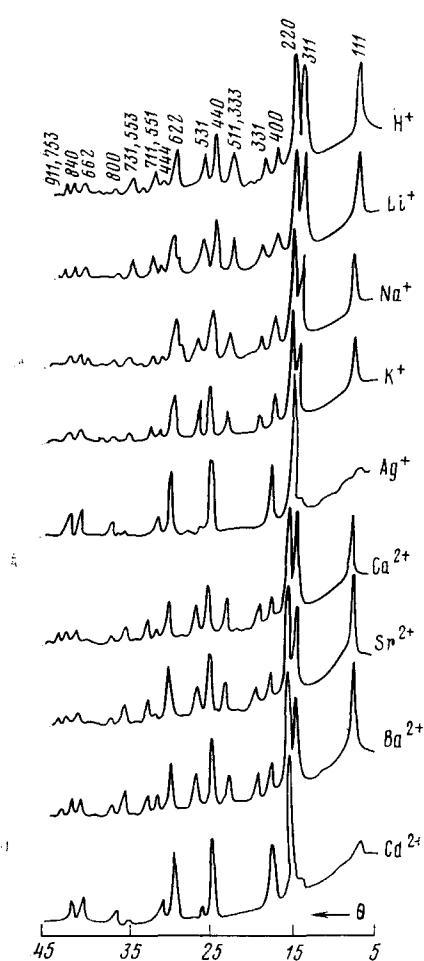


Рис. 1. Дифрактограммы СКК и ее солевых форм^{13, 62}

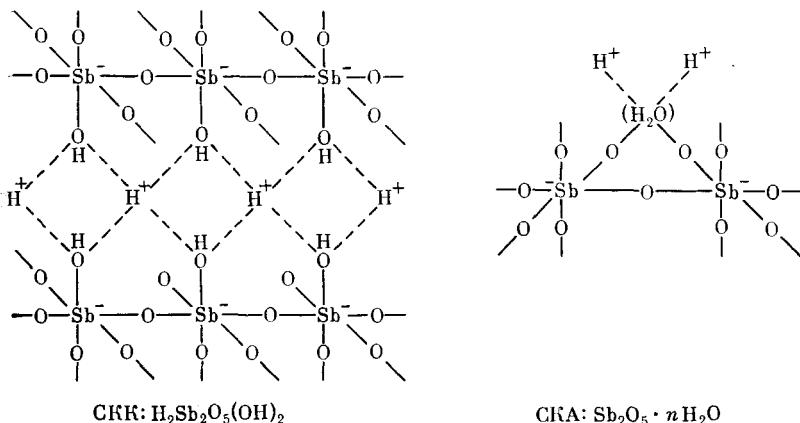
Кривых ГГ и соответствующие им экстремумы на кривых ДТГ рассматриваются как свидетельство того, что вблизи этих температур образуются устойчивые пирохлорные фазы состава $\text{H}_2\text{Sb(III)}_x\text{Sb(V)}_{16}\text{O}_{56}$ (состав элементарной ячейки). Переход от одной фазы к другой сопровождается потерей O_2 и H_2O , восстановлением части Sb(V) до Sb(III) . При этом Sb(III) из позиций *B* переходят в позиции *A* структуры пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$, что вызывает на дифрактограммах уменьшение интенсивности рефлексов с нечетными индексами. Чис-

⁷³⁻⁷⁶ Напротив, в работах изгибы на кривых ТГ и соответствующие им экс-

ло устойчивых пирохлорных фаз до 820—840°С соответствует числу t катионов Sb(III), которое можно расположить в первой координационной сфере октаэдров $Sb(V)O_{6/2}$ без нарушения электронейтральности пирохлорной структуры в целом. Этот подход к интерпретации процессов термического разложения заслуживает внимания и дальнейшего развития.

Первые же исследования ионообменных свойств СКК привели к естественному отказу от формулы $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ и указали на необходимость поиска корреляции между способностью к обмену ионов и структурой СКК. Так, в 1965 г. Лефевр⁶, изучая ионообменные свойства СКК, в частности эквивалентный обмен H^+ и Ag^+ , и сравнивая состав Ag^+ -формы $AgSbO_3 \cdot 0,5H_2O$ с составом исходной СКК $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$, записал ее формулу в виде $HSbO_3 \cdot yH_2O$. В 1972 г. Жоливе и Лефевр⁷, изучая обмен на СКК и антимонатах, привели уточненную формулу: $H(H_2O)SbO_3 \cdot 0,5H_2O$, в которой отражена неэквивалентность молекул H_2O .

Абе и Ито^{43, 59, 78} предложили следующие формулы для СКК и СКА:



Согласно⁵⁹, к обмену способны ионы H^+ , которые, как Na^+ в структуре $Na[Sb(OH)_6]$, окружены шестью атомами кислорода. Ионы H^+ в структуре могут соединяться с H_2O , образуя H_3O^+ . Наличие $SbOH$ -групп только в СКК вытекало из полученных в работе⁵⁹ ИК-спектров: во всех образцах найдены полосы поглощения, отнесенные к $Sb—O$ -колебаниям (750 cm^{-1}) и сорбированной воде ($1630, 3350\text{ cm}^{-1}$), и только в СКК обнаружены полосы 1280 и 2430 cm^{-1} , отнесенные к колебаниям связи $Sb—OH$. Вывод о наличии $SbOH$ -групп только в СКК выглядит странным, так как именно СКА, являясь продуктом частичной конденсации $H[Sb(OH)_6]$, в первую очередь должна быть носителем этих групп.

Первая попытка связать ионообменные свойства и структурные особенности СКК сделана в 1968 г. Бетсли и Хайзом¹⁰, изучавшими полукристаллические образцы СКК. Исходя из состава $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$, экспериментально определенной плотности $4,27\text{ g/cm}^3$ и принимая постоянную решетку $a=10,3\text{ \AA}$, авторы рассчитали, что элементарная ячейка должна включать 14 атомов сурьмы. Они предложили структуру элементарной ячейки, состав которой выражается формулой $[H_3Sb_3O_5(OH)_8]_3 \cdot [H_5Sb_5O_6(OH)]_{18}$. Эта структура СКК объясняет равенство предельной обменной емкости содержанию Sb и S-образные изотермы (предполагается неравноценность девяти сильнокислотных обменных мест trimers и пяти слабокислотных мест pentamers).

Слабым местом в модели¹⁰ является то, что число атомов Sb в элементарной ячейке оценено на основании измерений плотности достаточно мелкодисперсных продуктов, для которых экспериментально найденная плотность обычно ниже действительной (см. например⁷⁹); это привело к заниженному значению числа атомов Sb в элементарной ячейке (14 вместо 16). Следует отметить, что структура СКК по Бетсли и Хайзу до сих пор приводится при рассмотрении СКК^{5, 80}.

В 1969 г. в работе Новикова, Белинской, Матеровой¹³ была показана идентичность дебаеграмм исходной СКК, ее натриевой формы, препарата NaSbO_3 (полученного прокаливанием $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ при 480°C) и продукта обработки NaSbO_3 кислотой (т. е. сурьмяной кислоты, полученной независимо из NaSbO_3). На рис. 1 представлены дифрактограммы водородной и некоторых солевых форм СКК, подтверждающие данные дебаеграмм^{62, 81-83}. Можно отметить закономерное уменьшение относительной интенсивности рефлексов с нечетными индексами с увеличением рассеивающей способности противоиона и почти полное исчезновение нечетных рефлексов для самых тяжелых противоионов Ag^+ и Cd^{2+} ^{*}.

Все эти соединения относятся к структурному типу пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). В соответствии с литературными данными, атом Sb(V) в такой структуре может находиться только в положениях 16(c) элементарной ячейки, а Sb(III) частично или полностью занимать положения 16(d)⁶⁴⁻⁶⁷. Равенство предельной обменной емкости по Ag^+ (в мг-ат/г) содержанию Sb (в мг-экв/г) в образцах позволило сделать заключение, что вся сурьма в СКК находится в виде Sb(V). В соответствии с координатами атомов Sb(V) (16(c)) и O (48f)^{85, 86} построена модель анионного каркаса СКК^{83 **}, состоящая из сочлененных вершинами октаэдров $[\text{SbO}_{6/2}]^-$, несущих избыточный отрицательный заряд. Этот заряд компенсируется способными к обмену катионами (противоионами) $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, Na^+ , Sr^{2+} , Ag^+ и т. д.

На рис. 2 приведена элементарная ячейка анионного каркаса, а также дано схематическое изображение двух типов плоскостей (111). Структуру СКК можно построить несколькими способами. Один — наслаждание двух типов плоскостей (111), изображенных на рис. 2б. Нижняя плоскость образует системы шестичленных «окон», верхняя — более разреженная. Следующая плоскость аналогична первой, но ее «окна» располагаются в шахматном порядке по отношению к нижней плоскости и т. д. Структуру СКК можно построить также из слоев параллельных колонок октаэдров (октаэдры 1, 2 на рис. 2б принадлежат к одной из таких колонок, 3 и 4 — к колонке следующего слоя). Колонки каждого предыдущего слоя перпендикулярны колонкам последующего слоя. В качестве строительных единиц можно выбрать сочетания четырех октаэдров (октаэдры 1, 2, 3, 4 на рис. 2б), при сочленении которых образуется «пустой», незаполненный октаэдр.

Как видно из рис. 2, анионный каркас СКК имеет ажурную структуру. В центре элементарной ячейки просматривается полость, соединяющаяся через четыре шестичленных кольца диаметром $\sim 3 \text{ \AA}$ с соседними полостями. Шесть граней каждого октаэдра $[\text{SbO}_{6/2}]$ выходят в

* О влиянии разности рассеивающей способности ионов A и B в соединениях со структурой пирохлора и СКК см.^{61, 84}. Сходство картины погасания рефлексов при обмене ионов и термическом разложении^{13, 69, 73, 75, 76} подтверждает одинаковое положение в структуре СКК противоионов и Sb(III).

** Структура пирохлора описана Беловым⁸⁷, как производная от структуры флюорита. В последнее время интерес к соединениям со структурой пирохлора возрос (см., например^{88, 89}). Детальное описание структуры имеется в работе⁹⁰.

шесть разных полостей, две — в незаполненный октаэдр. Противоионы и вода имеют возможность размещаться в центре шестичленных окон (16(д)) или в центре полостей (8(б)).

Принимая простейшую модель равномерного распределения зарядов Sb^{+5} и O^{-2} по всем связям⁹¹, можно оценить избыточный отрицательный заряд, создаваемый в центре шестичленных «окон» или в центре полостей. Каждый кислородный мостик $\begin{array}{c} \diagup \\ Sb \\ \diagdown \end{array} - O - \begin{array}{c} \diagup \\ Sb \\ \diagdown \end{array}$ несет избыточный

заряд $\delta = z_0 + n_0 \frac{z_{Sb}}{n_{Sb}} = -2 + 2 \frac{5}{6} = -\frac{1}{3}$, где z_0 , n_0 и z_{Sb} , n_{Sb} — валентность и координационное число соответственно О и Sb в анионном каркасе. Поскольку каждое окно образуется шестью мостиками и каждый

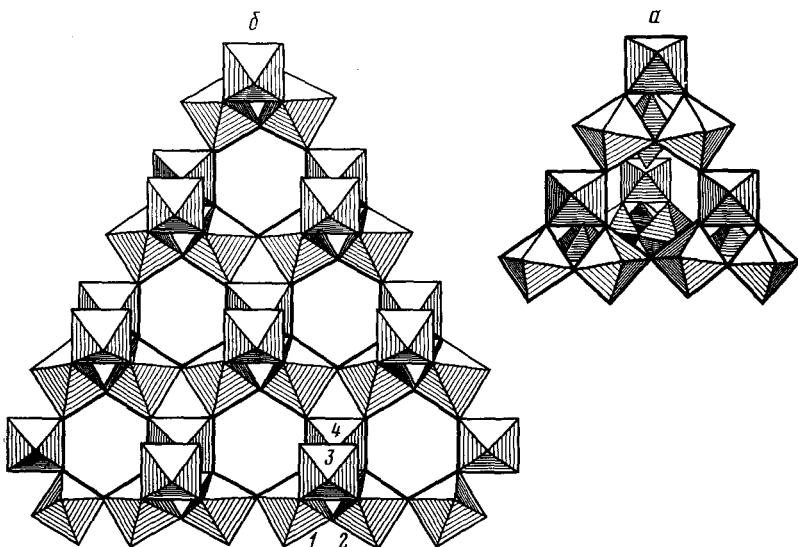


Рис. 2. Структура анионного каркаса СКК; *а* — элементарная ячейка; *б* — схематическое изображение двух типов плоскостей (111), образуемых октаэдрами $[SbO_{6/2}]^-$.

мостик участвует в образовании двух окон, то на одно шестичленное кольцо будет приходиться заряд, равный —1. Если же принять расположение противоионов в центре полости, в образовании которой принимают участие четыре шестичленных окна, выходящих каждое в две полости, то аналогичный расчет дает заряд полости, равный —2. Отсюда следует, что однозарядным катионам выгодно располагаться в центре окон (16(с)) как в типичных пирохлорах. Тогда для сорбированной воды остается место в центре полости (8(б)). Очень хорошо согласуются с таким распределением противоионов и воды составы $NaSbO_3 \cdot 0,5H_2O$, $H_3O \cdot SbO_3 \cdot 0,5H_2O$, если принять, что H_3O^+ играет роль противоиона. При поглощении двухзарядных противоионов наиболее выгодными должны быть центры полостей (такой случай реализуется в $RbNbTeO_6$ ⁹⁰ для Rb, занимающего полости с зарядом, равным —1); либо ионы M^{2+} статистически распределяются в центре шестичленных окон, занимая каждое второе окно, что, по-видимому, встречается более часто в пирохлорных структурах.

Предположение о том, что противоионом в СКК является H_3O^+ , подтверждено ИК-спектрами⁹².

Кроме интенсивной полосы поглощения $\nu_{\text{Sb}-\text{O}}$ (770 см^{-1}), для СКК обнаружены в области деформационных колебаний OH_n -групп две полосы поглощения: широкая с максимумом 1640 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям адсорбированной воды, и более интенсивная узкая 1705 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям H_3O в соответствии с⁹³. При дейтерировании СКК обе полосы смещаются в сторону низких частот (изотопный сдвиг полосы 1705 см^{-1} $\delta(\text{OH})/\delta(\text{OD}) = 1,34$). Полоса поглощения 1705 см^{-1} отсутствует у Na^+ -формы СКК и появляется снова при переводе в H^+ -форму. Эти результаты, а также отсутствие полос поглощения в области $1030-1300 \text{ см}^{-1}$, относимых к $\delta_{\text{Sb}-\text{OH}}$ -колебаниям^{20, 21}, позволило сделать вывод, что в структуре СКК отсутствуют группы SbOH и что противоионами являются H_3O^+ ⁹². Не противоречат этому и данные термического разложения сурьмяной кислоты¹³.

Однако в ИК-спектрах СКК, полученной в^{58, 59}, полосы поглощения 1704 см^{-1} не обнаружено, но в то же время в области $1030-1300 \text{ см}^{-1}$ найдено две полосы поглощения, отнесенные к колебаниям групп OH в мостиковых $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ -группах (1290 см^{-1}) и концевых SbOH -группах (1140 см^{-1}). При переводе в Ag^+ -форму исчезает полоса 1290 см^{-1} , при обработке исходной СКК плавиковой кислотой — исчезает полоса 1140 см^{-1} . На основании этих результатов авторы^{58, 59} сделали вывод, что за обмен ответственны протоны мостиковых SbOH -групп, а концевые SbOH -группы в обмене не участвуют.

К выводу о том, что в СКК имеются как SbOH , так и H_3O^+ , пришли авторы работ^{94, 95}, анализируя ИК-спектры. Можно предположить, что в этих работах образцы СКК существенно отличались по степени конденсации и размеру кристаллов, а следовательно, по соотношению поверхностных $[\text{Sb}(\text{OH})_{6-x}\text{O}_{x/2}]^-$ и объемных $[\text{SbO}_{6/2}]^-$ комплексных группировок, что и могло найти отражение в ИК-спектрах.

Равенство предельной обменной емкости СКА и СКК содержанию в них Sb независимо от степени конденсации и кристалличности⁴² может служить доказательством того, что поверхностные и объемные комплексные группировки несут заряд, равный -1 , и что так называемые концевые SbOH -группы в обмене ионов не участвуют: традиционная схема диссоциации этих групп, привлекаемая обычно для объяснения ионообменных свойств гидроокисей, здесь не верна^{42, 96}.

4. Ионообменные свойства сурьмяной кислоты

Ионообменные свойства СКК в настоящее время охарактеризованы достаточно полно. Известно, что уже в кислых растворах достигается высокая обменная емкость по ионам Ag^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Так, величина поглощения (в мг-экв/г) из $0,01$ и $0,1 \text{ N}$ растворов в статических условиях (отношение навески ионита и объема раствора равно $1:100$) составляет^{13, 97}:

Ag^+	$>$	Na^+	$>$	K^+	$>$	Li^+	$>$	Cs^+	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 0,1 \text{ N}$
5,06	2,22	1,28	0,26	0,04					
Pb^{2+}	$>$	Cd^{2+}	$>$	Sr^{2+}	\geqslant	Ba^{2+}	$>$	Ca^{2+}	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{растворы}$
5,1 ¹⁰	3,72	2,52	2,42	1,14	0,16	0,10			
Cd^{2+}	$>$	Ba^{2+}	$>$	Sr^{2+}	$>$	Ca^{2+}	$>$	Mg^{2+}	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 0,01 \text{ N}$
3,37	2,76	2,05	0,97	0,09	0,07				

Поглощение ионов Ag^+ и Pb^{2+} в этих условиях достигает предельного значения емкости, равного содержанию Sb.

В связи с тем, что коэффициенты распределения (K_d) многих катионов при сорбции из разбавленных растворов достигают значений 10^4 и выше, подробно изучена зависимость K_d от концентрации и природы фонового электролита (HNO_3 , HCl , HClO_4 , CH_3COOH , NH_4OH , HF и др.)^{10, 11, 97-99, 61}.

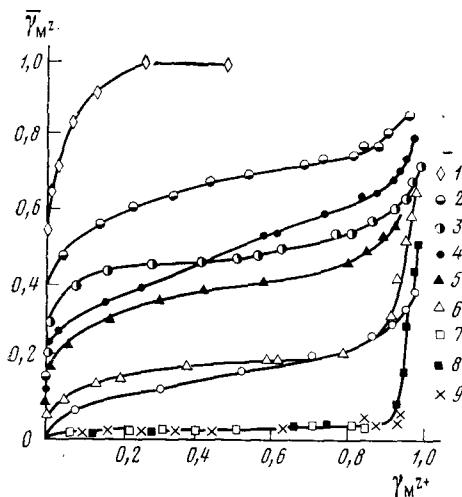


Рис. 3

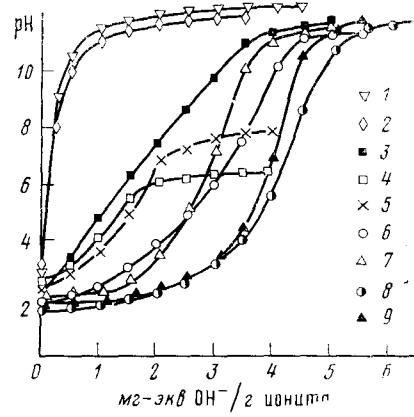


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы обмена $\text{H}^+—\text{M}^{z+}$ на СКК^{83, 97}: 1 — Ag^+ , 2 — Cd^{2+} , 3 — Ba^{2+} , 4 — Sr^{2+} , 5 — Na^+ , 6 — K^+ , 7 — Ni^{2+} , 8 — Li^+ , 9 — Mg^{2+}

Рис. 4. Кривые титрования СКК растворами^{13, 82, 97}: 1 — CsOH , 2 — $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, 3 — LiOH , 4 — $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ на фоне Ni^{2+} , 5 — $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ на фоне Mg^{2+} , 6 — $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ на фоне Ca^{2+} , 7 — KOH ; 8 — $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 9 — NaOH

Рис. 5. Кривые титрования раствором NaOH : 1 — $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{18}$, 2 — свежеприготовленной СКА и продуктов ее кристаллизации: 3 — через 5 месяцев, 4 — через 10 месяцев, 5 — через 1½ года, 6 — через 2 года⁴²

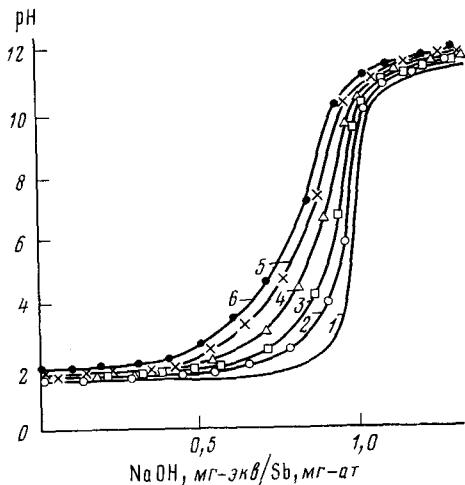


Рис. 5

Наиболее полной характеристикой ионообменных свойств СКК могут быть дополняющие друг друга изотермы обмена и кривые титрования. Получены кривые титрования СКК растворами NaOH ^{6, 7, 9, 13}, KOH , LiOH , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, CsOH ⁸², $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ в присутствии MgCl_2 и NCl_2 ⁸³. Описаны изотермы обмена ионов H^+ на Na^+ ⁷, ^{97, 100}, K^+ ^{97, 100}, Li^+ ^{10, 97}, Rb^+ ¹⁰⁰, Cs^+ ¹⁰¹, Ag^+ ^{77, 97, 100}, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ,

Ca^{2+} ^{83, 97}, Sr^{2+} ^{10, 50, 101}, Ba^{2+} ^{10, 83, 97}, La^{3+} ¹⁰. На рис. 3 сопоставлены изотермы обмена СКК в системах $\text{H}^+ - \text{M}^{z+}$ ($\text{M}^{z+} = \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)⁹⁷ при суммарной концентрации обменивающихся ионов 0,1 N. Практически все изотермы имеют S-образную форму, пересекая диагональ квадрата при различных значениях $\gamma_{\text{M}^{z+}}$ — эквивалентной доли в твердой фазе. В ряде работ отмечается, что изотермы, полученные для различных суммарных концентраций обменивающихся ионов, совпадают^{10, 101}.

На рис. 4 представлены кривые титрования кристаллической сурьмянной кислоты концентрации 0,1 N растворами LiOH , NaOH , KOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ при 1 N солевом фоне хлорида соответствующего металла. Отсутствие сорбции $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (кривая титрования СКК раствором $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ практически совпадает с кривой холостого опыта) позволило выбрать $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ для титрования в присутствии 1 N CaCl_2 , MgCl_2 и NiCl_2 и охарактеризовать сорбцию ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} при увеличении pH вплоть до выпадения гидроокисей этих металлов. Кривые титрования, которые характеризуют обмен ионов в области $2 < \text{pH} < 12$ (интервал небуферности выбранной для титрования щелочи и образующейся в результате обмена кислоты), также показывают различный ход в зависимости от природы замещающего катиона. Так, по кривой титрования LiOH можно сказать, что СКК — полифункциональный катионит, по кривой титрования NaOH — монофункциональный, хотя S-образная изотерма обмена $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ свидетельствует о полифункциональности того же самого катионита.

На первый взгляд проявление полифункциональности противоречит однородной структуре СКК и идентичности положения всех противоионов. Однако высокая плотность заряда полимерного каркаса*, связь соседних полостей и шестичленных колец через сурьмянокислородные октаэдры (см. стр. 1911) приводит к тому, что замена одного из противоионов на какой-либо другой неизбежно должна влиять на энергию связи оставшихся противоионов. Число таких энергетически неравноценных стадий замещения можно оценить исходя из структуры СКК (рис. 2). Поскольку каждый октаэдр $[\text{SbO}_{6/2}]^-$ полимерного каркаса участвует в образовании шести окон, в центре которых располагаются противоионы, то при замещении всех однозарядных катионов одного сорта на однозарядные катионы другого сорта может проявиться шесть энергетически неравноценных стадий (каждой стадии отвечает емкость $\Gamma^0/6$). При обмене однозарядных катионов на двухзарядные число таких энергетически неравноценных стадий будет равно трем (каждой стадии отвечает емкость $\Gamma^0/3$). Соответственно изотермы обмена (кривые титрования) правильнее рассматривать как сумму изотерм (кривых титрования), ход которых определяется значениями частных констант обмена. Число таких частных констант обмена изменяется дискретно и зависит от заряда обменивающихся ионов.

Важным для практического применения СКК является вопрос об обратимости и эквивалентности обмена ионов. Мнения по этому вопросу противоречивы. Например, в работах^{6, 82, 83, 100, 102} отмечается обратимость и эквивалентность обмена. В то же время высказывается мнение о невозможности или трудности полного элюирования селективно сор-

* В отличие, например, от алюмосиликатов, где носителем заряда анионного каркаса являются группы $[\text{AlO}_{4/2}]^-$, чередующиеся с нейтральными группировками $[\text{SiO}_{4/2}]^0$, в СКК вся решетка построена из октаэдров $[\text{SbO}_{6/2}]^-$, несущих заряд.

бирующихся ионов (Na^+ , Sr^{2+})^{54, 76, 103, 104}. Успешно решен вопрос выбора элюента в^{98, 102}. Так, ионы Na^+ могут быть вытеснены 2 M NH_4OH (хотя они не вытесняются 10 N HNO_3)⁹⁸; для десорбции Mg^{2+} и Ba^{2+} рекомендуется 1 M HNO_3 , для Sr^{2+} и Ca^{2+} — 3 M HNO_3 ¹⁰². В качестве универсальных вытеснителей в¹⁰ предлагаются ионы Ag^+ и Pb^{2+} , которые в свою очередь вытеснить полностью не удается, хотя, например, ионы Ag^+ можно вытеснять, переводя их в растворе в аммиачный комплекс⁸¹.

Не менее важен вопрос о зависимости селективности СКК и СКА от условий получения и степени кристалличности образцов^{13, 42, 43, 54, 60, 61, 105}. Отмечается увеличение селективности и уменьшение поглощения из растворов солей при переходе от СКА к СКК^{13, 60, 103}. Кривые титрования СКА и продуктов ее кристаллизации показали (рис. 5), что по мере увеличения степени кристалличности образца кривые титрования закономерно располагаются между кривой титрования мономерной $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ кислоты и кристаллической. Предельная обменная емкость, реализуемая в щелочных растворах, для всех образцов одинакова (равна содержанию в них сурьмы), но при более низких рН емкость по Na^+ кристаллических образцов может быть ниже, чем аморфных.

Систематического исследования влияния размера кристаллов СКК на ионообменные свойства не проводилось. Судя по работе⁶⁸, размер первичных кристаллических блоков СКК изменяется в широких пределах (от 150 до 3200 Å) в зависимости от условий получения. Можно полагать, что сорбционные свойства мелких кристаллов СКК будут ближе к свойствам мономерной кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, чем к свойствам хорошо образованных кристаллов. Пренебречь участием в обмене поверхностных группировок типа $[\text{Sb}(\text{OH})_{6-x}\text{O}_{x/2}]^-$ можно лишь при размерах кристаллов не менее 5·10² Å (размер кубических кристаллов, отвечающий пяти элементарным ячейкам СКК по ребру куба).

Термообработка H^+ -формы СКК при температуре выше 200° С приводит к восстановлению Sb(V) , в результате чего часть мест, предназначенных для противоионов, оказывается занятой Sb(III) , и обменная емкость снижается. Термостабильность СКА ниже, чем СКК^{13, 105}; в связи с этим при сравнении ионообменных и селективных свойств нельзя считать идентичными образцы, не подвергавшиеся термообработке и термообработанные (например, высушенные при 270° С). Различие в их свойствах указывает в то же время пути термического модифицирования СКК как ионообменника.

III. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КАТИОНИТОВ — ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМАНОЙ КИСЛОТЫ

Кроме сурьмяной кислоты ионообменными свойствами обладают различные кислородные труднорастворимые соединения Sb(V) , в структуре которых содержится один или два многовалентных элемента (P, Si, Zr, Ti и др.). Единой терминологии для этих соединений нет, чаще всего их называют антимонатами. По аналогии с солями гетерополикислот мы их называем фосфорносурьмяными, кремнесурьмяными, титаносурьмяными катионитами и т. д., подчеркивая одинаковые возможности обоих элементов (Sb(V) и P, Si, Zr, Ti и т. д.) в построении полимерного каркаса. Роль второго элемента в структуре сурьмяной кислоты не всегда ясна, но влияние его на селективные свойства несомненно. В настоящее время известно 17 типов таких смешанных катионитов.

1. Фосфорносурьмяный катионит, PSb (фосфорносурьмяная кислота, фосфат сурьмы)

Катионит получен Абе и Ито сливанием растворов пятихлористой (или пятифтористой) сурьмы и фосфорной кислоты с последующим выдерживанием реакционной смеси в течение 16 час при 80°C ^{106, 107}. Атомное отношение $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ в твердой фазе резко уменьшается при увеличении концентрации H_3PO_4 , что также приводит к уменьшению скорости образования осадка. При концентрации H_3PO_4 , равной 0,3—0,4 M, значение $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ приближается к 2; при этом получается стеклообразный продукт¹⁰⁸. Стеклообразные продукты с различным отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ получены также при добавлении NH_4OH к смешанному солянокислому раствору SbCl_5 и H_3PO_4 ^{109—112}. При изменении $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ в растворе от 0,5 до 8 получены образцы с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ от 1,31 до 9,3¹¹². Увеличение содержания фосфора в растворе при синтезе не приводит к дальнейшему увеличению его содержания в твердой фазе. Кроме NH_4OH в качестве осадителей применяют NaOH , NH_4Cl , HNO_3 ^{113, 114}. Описано получение фосфорносурьмяных катионитов с использованием реагентов различной концентрации: исходной (8 M) SbCl_5 ^{113, 114}, 1 M и 10 M H_3PO_4 ¹⁰⁹, 1 M и 0,01 M H_3PO_4 ¹¹⁴, 0,25—4,0 M H_3PO_4 ¹¹³.

Гранулирование продукта достигается либо высушиванием осадка в термостате^{106—113}, либо замораживанием (-10°C ¹¹⁴, -6°C ¹¹⁵). При погружении в воду высшенного образца довольно крупные гранулы рассыпаются на более мелкие^{108, 109}. Если же образец предварительно выдержать в течение одной недели на воздухе при комнатной температуре, а затем в экскаторе, то при погружении в воду размер гранул сохраняется, диспергирования образца не наблюдается¹⁰⁸.

Подробному изучению продуктов взаимодействия в системе SbCl_5 — H_3PO_4 и свойств образующихся соединений посвящен цикл работ Левфева с сотр.^{116—121}.

Фосфорносурьмяный катионит представляет собой прозрачные, тяжелые (удельный вес 2,66—3,22 г/см³ для образцов с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}} = 1,3—9,3$ ¹¹²), стеклообразные гранулы^{108, 109}, рентгеноаморфные^{111, 112} или проявляющие кристаллическое строение ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}} \geq 2$)¹¹⁵.

Ионообменные свойства фосфорносурьмяных катионитов охарактеризованы кривыми потенциометрического титрования^{106, 109—115, 122, 124}; величинами поглощения разнозарядных катионов^{97, 111, 112}; изотермами обмена ионов водорода на ионы щелочных^{97, 112, 125, 126}, щелочноземельных металлов^{97, 112, 125} и кадмия¹²⁷; коэффициентами распределения ионов щелочных металлов^{114, 128}, Ba и La⁹⁷. Результаты изучения скорости ионообменного процесса приведены в работах^{112, 114, 122}.

Отмечается высокая химическая устойчивость PSb-катионитов в растворах кислот и солей^{97, 108}. Частичное растворение образцов наблюдается в горячей воде¹⁰⁸ и растворах щелочей при $\text{pH} > 8$ ⁹⁷; отмечается, что устойчивость в растворах NH_4OH выше, чем в растворах NaOH ¹⁰⁸. Химическая устойчивость существенно зависит от температуры высушивания образца: образец, высущенный при 60°C , более растворим, чем образец, высущенный при 100°C ¹⁰⁸.

Высушивание гелей при 100 и 200°C сокращает время получения образцов без существенного изменения ионообменных свойств¹²². Увеличение температуры высушивания гранул приводит к уменьшению ионообменной емкости, незначительному при температурах до 140°C ¹⁰⁸ и существенному при 100—260° C (в зависимости от величины $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ в образ-

це), вплоть до полной потери емкости (при 800° С)¹²². В связи с этим вызывает сомнение возможность получения образцов PSb с хорошими ионообменными свойствами высушиванием образовавшегося при синтезе геля при 300—700° С¹²³.

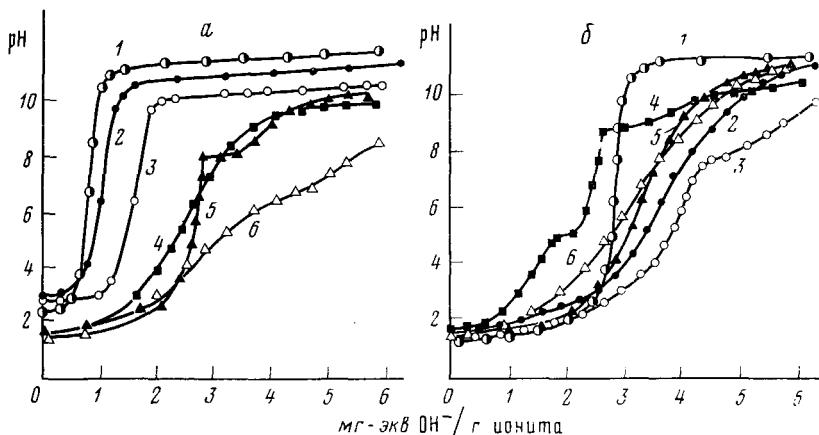


Рис. 6. Кривые титрования PSb растворами: 1 — $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 2 — $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 3 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 4 — LiOH , 5 — NaOH , 6 — KOH а — образец состава $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}=1,35$; б — образец состава $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}=6,8$

Наиболее подробно исследование ионообменных свойств и зависимости их от соотношения $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ в образцах PSb проведено в работах^{112, 124, 125}. На рис. 6а, б представлены кривые титрования образцов PSb различными щелочами: LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ при постоянном 1 N солевом фоне. Как следует из рис. 6, форма кривых и расстояние их от оси pH зависят не только от природы обменивающегося катиона, как это наблюдалось для СКК, но и от отношения $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$ в образце^{112, 124}. Для каждого образца можно выделить несколько областей pH, характеризующихся своим рядом селективности. В связи с этим выводы оmono- или полифункциональности PSb-катионитов, сделанные на основе кривых титрования, могут оказаться взаимоисключающими^{106, 115}. Вид и форма изотерм обмена (рис. 7) также зависят от природы катиона и отношения $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$. Кривые титрования и изотермы обмена, а также величины поглощения различных ионов из 0,1 N растворов хлоридов и AgNO_3 позволили выявить влияние содержания фосфора на селективность PSb^{97, 111, 112}. Образцы с относительно малым содержанием P ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}=9,3$) подобно СКК более избирательно поглощают Ca^{2+} , Sr^{2+} по сравнению с Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , трехзарядными и однозарядными ионами; при большом содержании фосфора в ионите ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}=1,3$) проявляется избирательность к однозарядным катионам, а двух- и трехзарядные практически не поглощаются^{111, 112}.

Более подробное рассмотрение зависимости величины поглощения GM^{z+} от содержания фосфора в образце (рис. 8) показывает, что содержание фосфора является определяющим, но не единственным фактором, влияющим на селективные свойства образца. Другими факторами, от которых зависит величина GM^{z+} , являются количество функциональных групп в образце, равное содержанию сурьмы, и доступность их для противоиона. Эту структурную характеристику образцов PSb можно

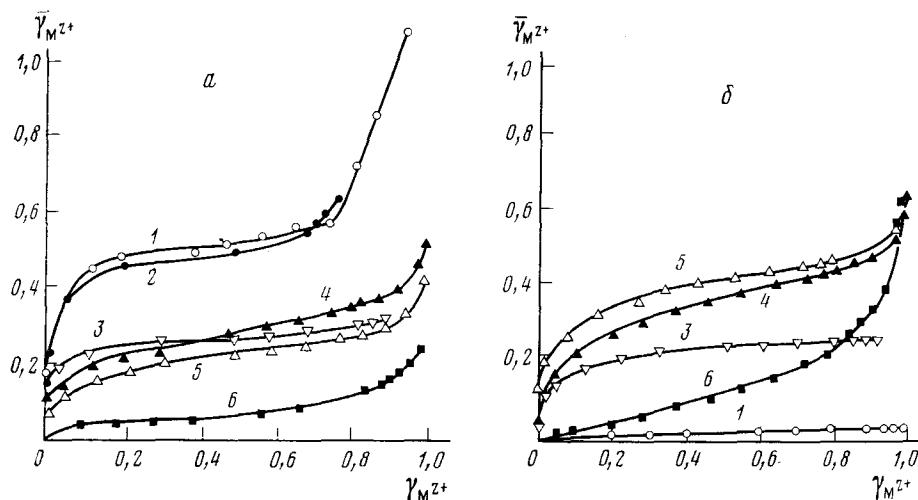


Рис. 7. Изотермы обмена $\text{H}^+ - \text{M}^{z+}$ на $\text{PSb}^{97, 125}$: а — образец $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}} = 6,73$; б — образец $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}} = 1,64$; 1 — Ca^{2+} , 2 — Sr^{2+} , 3 — Cs^{+} , 4 — Na^{+} , 5 — K^{+} , 6 — Li^{+}

качественно оценить из результатов исследования PSb -cationитов с помощью дериватографического анализа¹¹². Применение этого метода позволило рассчитать содержание свободной и структурной воды в образцах PSb и выявить различия в одинаковых по условиям синтеза и близких по составу ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}$) образцах¹¹². Суммарным влиянием всех трех факторов и определяется положение образца в условно изображенных на рис. 8 прямоугольниках и расположение прямоугольников относительно друг друга.

Наибольшее сродство фосфорносурьмяные катиониты проявляют к ионам серебра^{97, 108, 110-112, 118, 126}. Селективность PSb возрастает с уменьшением степени заполнения фазы катионита ионом металла^{112, 125} и с уменьшением концентрации раствора^{97, 112, 114}. В ряде работ отмечены

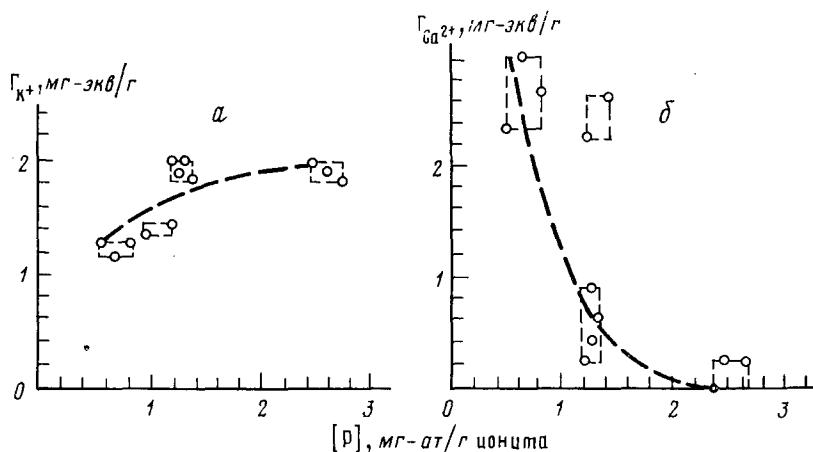


Рис. 8. Зависимость величин поглощения $\Gamma_{\text{K}^{+}}$ (а) и $\Gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ (б) от содержания фосфора в образцах PSb ¹¹². Сорбция из 0,1 N растворов соответствующих хлоридов. Прямоугольниками объединены данные для образцов PSb , синтезированных из растворов одинакового состава

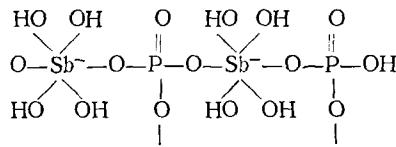
высокие значения коэффициентов распределения ионов щелочных металлов Li^{+} , Na^{+} , K^{+} и Ba^{2+} .

Изучение обратимости ионного обмена на образце PSb ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{P}}=2$) показало¹⁰⁸, что в системах $\text{H}^{+}-\text{NH}_4^+$, $\text{K}^{+}-\text{NH}_4^+$ и $\text{Ag}^{+}-\text{NH}_4^+$ сорбция и вытеснение осуществляются количественно. В образце полностью происходит замена ионов водорода ионами калия, сорбированный K^{+} не вымывается 3N растворами HCl или HNO_3 , но легко вымывается 1M NH_4NO_3 ¹⁰⁸.

На PSb-кационитах возможно протекание окислительно-восстановительных процессов. Обработка образцов PSb 0,2N раствором SnCl_2 на фоне 1N HCl сопровождается сорбцией Sn^{2+} , при этом часть Sb(V) в твердой фазе переходит в Sb(III) и появляется Sn(IV)¹²⁹. Изучение полученных Sn-форм с помощью эффекта Мессбауэра показало присутствие в образце двух форм Sn(II), отличающихся по степени ионности связи с ионогенной группой (52% и 26%)¹²⁹. Появление в структуре катионита Sb(III) приводит к уменьшению полной емкости по Na^{+} и величин поглощения двух- и трехзарядных катионов¹²⁹.

Абе и Ито¹⁰⁶ считают ответственными за ионообменные свойства PSb, содержащие сурьму, сильнокислотные группы, аналогичные $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

На основании результатов исследования фосфорносурьмяных катионитов методами ионного обмена, дериватографии и ИК-спектроскопии^{111, 112, 130} предложена структура катионита, полимерные цепи которой состоят из связанных друг с другом сурьмянокислородных октаэдров (т. е. мотива структуры СКК) и фосфорнокислородных тетраэдров:



В обмене ионов участвуют ионы водорода, компенсирующие заряд октаэдров $[\text{SbO}_{x/2}(\text{OH})_{6-x}]^-$, и ионы водорода фосфорнокислых групп ($=\text{HPO}_4$)^{112, 130}. Зависимость селективности фосфорносурьмяных катионитов от содержания фосфора в образце можно объяснить тем, что фосфор, входя в структуру в виде не участвующих в обмене групп $\equiv\text{PO}_4$, уменьшает плотность фиксированных зарядов^{111, 112}.

Не так давно Лефевром с сотр.^{119, 120} предложена структура PSb, элементами которой являются сочетания трех октаэдров $[\text{SbO}_{6/2}]^-$, связанных с одним тетраэдром $\equiv\text{PO}_4$ (или $=\text{HPO}_4$), и которая не противоречит только что рассмотренным представлениям.

В отличие от рассмотренных представлений, авторы работы¹¹⁵ считают, что фосфор в структуре PSb находится в виде групп HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , работы¹¹³ — в виде $=\text{HPO}_4$.

2. Кремнесурьмяный катионит, SiSb (кремнесурьмянокислый катионит, сурьмянокремневая кислота, сурьмянокремневый катионит)

Катионит SiSb получают при совместной поликонденсации продуктов гидролиза SbCl_5 и Na_2SiO_3 ^{62, 131-133}. Образующийся гелеобразный осадок выдерживают в маточном растворе в течение 1—2 суток, отмывают и высушивают. В отличие от PSb, в SiSb отношение $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Si}}$ можно изменять в широких пределах (0,29—17,67¹³³). Дифрактограммы SiSb аналогичны дифрактограммам СКК, но дифракционные пики в случае SiSb более размыты. Увеличение температуры (до 150°C) и времени высушивания (до 200 час) не изменяют степени кристалличности. Сходство дифракто-

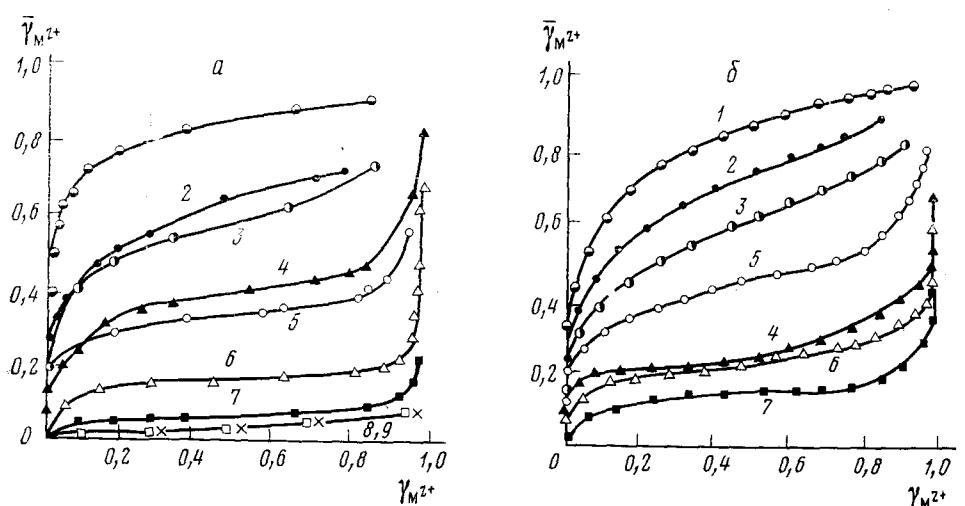


Рис. 9. Изотермы обмена $H^+ - M^{2+}$ на $SiSb^{97, 135, 136}$; а — образец $\bar{Sb}/Si = 2,43$; б — образец $\bar{Sb}/Si = 0,51$; 1 — Cd^{2+} , 2 — Sr^{2+} , 3 — Ba^{2+} , 4 — Na^+ , 5 — Ca^{2+} , 6 — K^+ , 7 — Li^+ , 8 — Ni^{2+} , 9 — Mg^{2+}

грамм $SiSb$ и СКК позволяет сделать заключение, что структурообразующее начало в $SiSb$ принадлежит сурьме^{62, 133}.

В отличие от обычно получаемой СКК, $SiSb$ не порошок, а механически прочные белые гранулы неправильной формы. На высокую химическую стойкость $SiSb$ указывает отсутствие признаков растворения при снятии кривых титрования и изотерм обмена. Разлагается $SiSb$ только при длительном кипячении в концентрированной HCl .

Образцы $SiSb$ охарактеризованы величинами поглощения из 0,1 N и 0,01 N растворов различных солей^{97, 134}, изотермами обмена ($H^+ - Li^+$, Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+})^{97, 135, 136} и кривыми титрования различными щелочами (KOH, LiOH, NaOH, $Ba(OH)_2$)¹³⁵, показана эквивалентность и обратимость обмена. В широком интервале значений pH и составов растворов обменная емкость $SiSb$ коррелирует только с содержанием сурьмы в образцах, как и в СКК. С увеличением pH обменная емкость увеличивается, достигая предельного значения емкости, соответствующего содержанию Sb. В области pH 9—10 на кривых титрования $SiSb$ наблюдается второй горизонтальный участок, отвечающий проявлению слабо-кислотных групп^{135, 136}.

Изотермы обмена для образцов с малым содержанием кремния ($\bar{Sb}/Si = 13,8$) практически не отличаются от СКК^{97, 135, 136}. Переход к образцам с $\bar{Sb}/Si = 2,43$ и 0,51 (рис. 9а, б) приводит к смещению изотерм в пределах квадрата $\gamma_M = f(\gamma_m)$. Наблюдаются увеличение селективности по отношению к Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} особенно в области малых концентраций, уменьшение селективности к Na^+ , и небольшое возрастание поглощения ионов Li^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , которые на СКК практически не сорбируются; почти не изменяется вид изотерм обмена $H^+ - Cd^{2+}$.

Сравнение дифрактограмм, изотерм обмена и кривых титрования СКК и $SiSb$ позволило заключить, что кремний может входить в полимерный каркас в виде группировок $[SiO_{4/2}]^0$ или $[SiO_{6/2}]^{2-}$. В первом случае Si не должен вносить вклад в обменную емкость, во втором случае — обменная емкость образца должна превышать содержание сурьмы. На основе правила электростатической валентности Полинга показано^{134—136},

что в первом случае должно происходить ослабление связи протона с кислородными мостиками в структуре SiSb (т. е. увеличение кислотных свойств), во втором — усиление (сила остаточной связи O^{-2} в группировках $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Sb} \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Sb} \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \begin{array}{c} / \\ \diagup \\ \text{Si} \end{array}$ должна составлять $1/6$ и $1/2$ вместо $1/3$ для $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Sb} \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \begin{array}{c} | \\ \text{Sb} \end{array}$ в СКК).

В связи с тем, что в ионообменных свойствах SiSb проявляется и эффект некоторого ослабления связи полимерного каркаса с противоионом H^+ и некоторое увеличение емкости имению в щелочной области, было высказано предположение^{133, 135}, что в SiSb группы $[\text{SiO}_{4/2}]^0$ и $[\text{SiO}_{6/2}]^-$ могут присутствовать одновременно.

Исследованию катионитов SiSb посвящены также работы^{99, 137, 138}. Изучая сорбцию Na^+ с применением радиоактивных индикаторов в интервале рН 0—1,5, а также сорбцию Na^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} из азотно-кислых растворов (рН 3,5), авторы обнаружили сверхэквивалентную сорбцию этих элементов на SiSb ^{99, 137, 138}. Сообщается также о необратимости сорбции иона Sr^{2+} , который не удается элюировать ни 7 — 10 N HNO_3 , ни концентрированными растворами солей⁹⁹. Протоногенными группами в SiSb авторы считают «гидроксильные группы» $-\text{SbOH}$, $-\text{SiOH}$, а также молекулы H_2O , координационно связанные с соседними октаэдрами SbO_6 ¹³⁸.

Поскольку в работах^{99, 137, 138} не приводится точных условий синтеза и анализа образцов, методов оценки обменной и необменной сорбции, трудно пока искать причины расхождения с результатами наших исследований.

3. Кремнефосфорносурьмяные, SiPSb (фосфорносурьмянокремневые (СФКК) катиониты)

Образцы получают при слиянии растворов SbCl_5 , Na_2SiO_4 и H_3PO_4 , образующиеся осадки промывают водой до рН 4—6 или ацетоном, высушивают в термостате при 60°C , переводят в водородную форму действием 1 N раствора HCl , отмывают водой до отрицательной реакции на Cl^- -ионы и сушат на воздухе^{139—143}. Получено около 50 образцов, для которых выявлена зависимость состава твердой фазы от состава раствора при синтезе¹⁴³. Показано, что для каждого образца суммарное содержание фосфора и кремния есть строго определенная величина, линейно зависящая от содержания сурьмы в образце¹⁴³ (рис. 10а). Содержание кремния и фосфора в образцах изменяется при этом антибатно (рис. 10б).

Составы полученных образцов SiPSb и образцов двойных систем (SiSb и PSb) приведены на треугольнике составов (рис. 11¹⁴³). Видно, что содержание кремния в образцах SiPSb может изменяться в широких пределах, фосфора — в узком интервале, причем эти же интервалы характерны для соответствующих двойных систем. Они представляют собой механически прочные гранулы неправильной формы удельного веса от 2,0 до 3,2 g/cm^3 (определен пикнометрически в CCl_4 при 20°C)¹⁴³.

Катиониты SiPSb имеют высокую химическую устойчивость¹⁴³. Кривые потенциометрического титрования катионитов растворами различных щелочей характеризуют их как полифункциональные¹⁴⁴. Рассмотрение зависимости величин поглощения M^{z+} при различных рН от состава образцов позволило сделать вывод о том, что в кислой и нейтральной области значений рН обмен $\text{H}^+—M^{z+}$ осуществляется сурьмянокислородными ионогенными группами; в щелочной области ($\text{pH} \geqslant 9$) в обме-

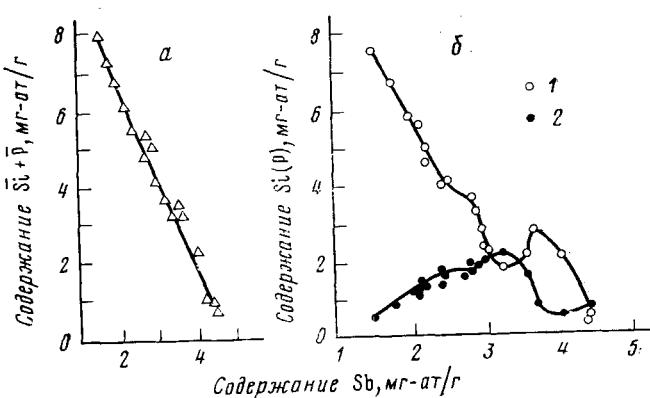


Рис. 10. Зависимость содержания $\bar{S}i(\bar{P})$ и $(\bar{S}i+\bar{P})$ от количества Sb в образцах $SiPSb^{143}$; а — $\bar{S}i+\bar{P}$; б: 1 — $\bar{S}i$, 2 — \bar{P}

не однозарядных ионов наряду с сурьмянокислородными группами принимают участие группы, содержащие фосфор; в обмене ионов на двухзарядные катионы — кремнекислородные группы¹⁴⁴.

Так же как другие содержащие сурьму катиониты, образцы $SiPSb$ наиболее избирательны к ионам Ag^+ , и значение Γ_{Ag^+} соответствует содержанию сурьмы в образце. Введение кремния способствует сорбции двух- и трехзарядных катионов; увеличение же содержания фосфора приводит к противоположному эффекту. Обнаружено критическое содержание фосфора ($1,5$ — $2,0$ мг-ат/г) (на рис. 11 отмечено пунктирной линией пересекающей треугольник), выше которого уменьшается сорбция многозарядных катионов, ниже — эти катионы сорбируются, но Γ_m зависит от содержания сурьмы и кремния: с увеличением содержания сурьмы возрастает сорбция Sr^{2+} и Cd^{2+} , с увеличением содержания кремния — сорбция La^{3+} ^{145, 146}.

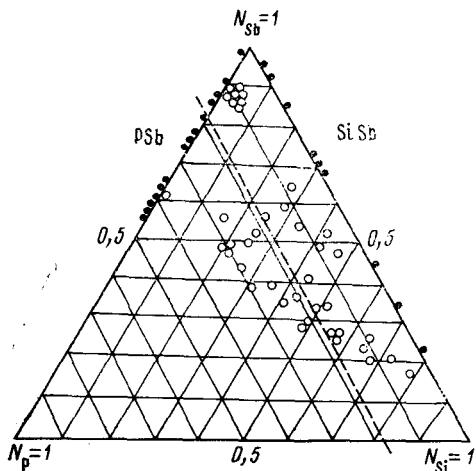


Рис. 11. Треугольник составов образцов $SiPSb$, $SiSb$, PSb^{143} . N — эквивалентная доля элемента в твердой фазе (отношение содержания в мг-ат/г одного из составляющих (Sb , Si или P), к их сумме)

Сорбция ионов на образцах $SiPSb$ проходит эквивалентно по ионообменному механизму^{145, 146}. Вид изотерм обмена, так же как для близких по природе образцов $SiSb$ и PSb , зависит от состава образца, природы и заряда противоиона^{127, 146} (рис. 12а и б).

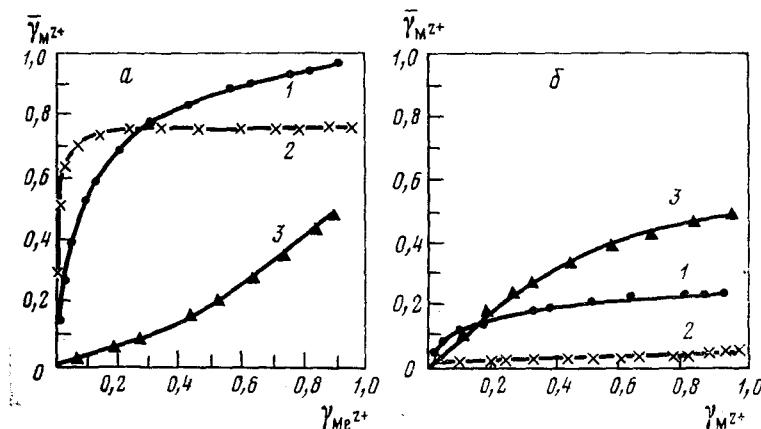


Рис. 12. Изотермы обмена $H^+ - M^{z+}$ на образцах $SiPSb^{127, 146}$; *а* — образец $\overline{Sb : Si : P} = 2,18 : 4,49 : 1,24$; *б* — образец $\overline{Sb : Si : P} = 3,52 : 2,17 : 1,71$; 1 — Sr^{2+} , 2 — La^{3+} , 3 — Na^+

В работах^{47, 94, 99, 147, 148} обнаружена неэквивалентная сорбция одно- и двухзарядных катионов при исследовании образца $SiPSb$ ($Sb : P = 8 : 1$, 4,5 mass. % Si).

4. Теллуросурьмяный катионит, $TeSb$

Катионит получен слиянием растворов 1 M $SbCl_5$ (на фоне 3 M HCl) и 0,5 M H_2TeO_4 ¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Изменение отношения Sb/Te в растворе при синтезе приводит к изменению этого отношения в образцах ($\overline{Sb/Te} = 1,93 - 6,23$), но при этом суммарное содержание теллура и сурьмы во всех образцах практически постоянно (4,98—5,19 мг-ат/г)¹⁵¹. Наибольшую селективность теллуросурьмяные катиониты проявляют к ионам Ag^+ , причем величина сорбции Ag^+ практически равна содержанию сурьмы в образце. С увеличением содержания теллура в образце величины поглощения ионов щелочных металлов (Li, Na, K) несколько возрастают, щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba) и Cd — резко уменьшаются, падая до нуля (при содержании $Te \geq 1$ мг-ат/г); трехзарядные ионы на большинстве образцов не сорбируются^{127, 150, 151}. В этом отношении введение теллура в структуру оказывает такое же влияние на селективные свойства образцов, что и введение фосфора, но проявляется оно при меньшем, по сравнению с фосфором, содержании теллура¹⁵¹.

Рассмотрение изотерм обмена в системах $H^+ - Ag^+$, $H^+ - Li^+$, $H^+ - Na^+$, $H^+ - Sr^{2+}$ показало, что в зависимости от состава образца ($\overline{Sb/Te}$) и сорта обменивающегося противоиона наблюдается либо преимущественная сорбция M^{z+} во всей области составов растворов (в системе $H^+ - Ag^+$), либо преимущественная сорбция H^+ (в системе $H^+ - Li^+$, а для образца с отношением $\overline{Sb/Te} = 1,93$ и в системе $H^+ - Sr^{2+}$), либо обращение селективности — S-образный вид изотерм обмена ($H^+ - Na^+$ на обоих образцах и $H^+ - Sr^{2+}$ на образце с отношением $\overline{Sb/Te} = 5,73$ (рис. 13, *a, б*)¹⁵¹.

Изучение кривых потенциометрического титрования 0,1 N растворами $NaOH$ и KOH показало, что при увеличении pH от 2 до 12 емкость образцов (Γ , мг-экв M^{z+}/g) изменяется от 2,3 до 4,6 при обмене $H^+ - Na^+$ и от 2 до 4,5 при обмене $H^+ - K^+$; для каждого образца $\Gamma_{K^+} < \Gamma_{Na^+}$ ¹⁵¹.

При высоких значениях рН (>10) емкость по Na^+ для всех образцов превосходит содержание сурьмы в образце, причем эта разница тем больше, чем больше теллура в образце¹⁵¹.

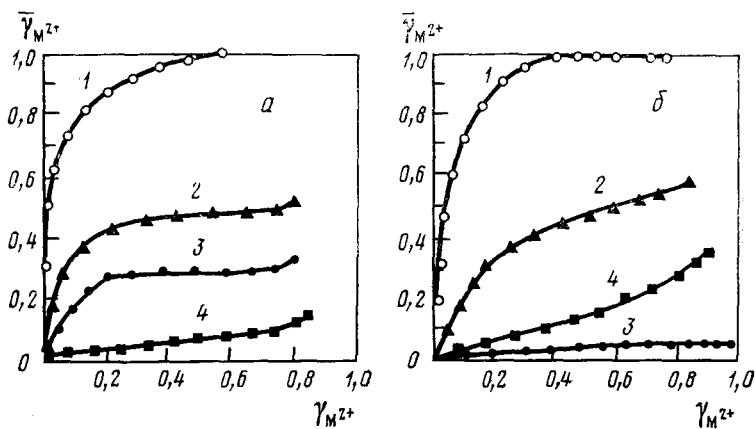


Рис. 13. Изотермы обмена $\text{H}^+ - \text{M}^{2+}$ на TeSb^{151} : а — образец $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Te}} = 5,76$; б — образец $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Te}} = 1,93$; 1 — Ag^+ , 2 — Na^+ , 3 — Sr^{2+} , 4 — Li^+

Сделано заключение, что сурьма и теллур входят в структуру катионита в окружении шести атомов кислорода. Теллур изоморфно замещает сурьму в структуре, сходной со структурой полимерной сурьмяной кислоты. В обмене ионов участвуют протоны, компенсирующие заряд сурьмянокислородных октаэдров, и протоны теллуросодержащих групп^{150, 151}.

5. Антимонат циркония, ZrSb

Образцы ZrSb получают при добавлении раствора NH_4OH к смешанному солянокислому раствору ZrOCl_2 и $\text{SbCl}_5^{152-155}$; при слиянии растворов хлорокиси циркония и пироантимоната калия^{156, 157} или сурьмяной кислоты, получаемой ионообменным способом¹⁵⁸. Получены образцы с различным отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}}$: 2¹⁵², 0,53—4,1¹⁵⁴, 0,99—1,14¹⁵⁷.

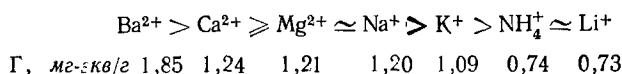
Наиболее подробное исследование условий получения строения, физико-химических и ионообменных свойств катионита ZrSb проведено Лапицким и Тикавым^{154, 155, 158-161}. Образцы ZrSb представляют собой либо белые стеклообразные гранулы, удобные для работы в колонке^{154, 157}, либо рыхлые мелообразные частицы¹⁵⁴. Изучение химической устойчивости ZrSb проведено в работах^{152, 154, 157}. Увеличение температуры высушивания образцов приводит к уменьшению ионообменной емкости^{158, 157}; отмечается, что при нагревании образцов ZrSb до 300° возрастает селективность их к однозарядным катионам^{155, 159}.

С увеличением содержания сурьмы в образцах ZrSb возрастает их катионообменная емкость^{154, 157, 161}. Найдено, что образцы с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 0,53$ и 0,55 проявляют анионообменные свойства: емкость их по хлору, определенная из кривых потенциометрического титрования, равна соответственно 0,75 и 0,95 мг-экв/г¹⁵⁴.

Кинетика обмена ионов H^+ на ионы Cs^+ и Rb^+ подробно изучена Мэтью и Тэндоном¹⁶² на образце ZrSb ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 1,03$). Показано, что ста-

дией, определяющей скорость обмена этих ионов, является диффузия в растворе для концентраций растворов 0,02 M и 0,05 M и диффузия в зерне — для концентраций $\geq 0,1$ M¹⁶². Данные по изучению кинетики обмена на ZrSb приведены также в работах^{154, 157}.

Филлипс и Краус¹⁵² впервые отметили необычный ряд изменения селективности образца с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 2$ по отношению к ионам щелочных металлов: $\text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$. Как полагают Абе и Ито¹⁵⁶, для образцов с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} < 1$ характерна обычная селективность, образцы же с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} > 1$ содержат значительное количество сурьмяной кислоты, чем и объясняется их большая селективность к иону Na^+ . Аналогичное объяснение дано и в^{155, 158}. Для образца ZrSb ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 1,03$) приведен следующий ряд селективности:



Получены изотермы обмена в системах $\text{H}^+ - \text{M}^+$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+$) на трех образцах ($\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 0,55; 3,05; 4,1$)^{155, 158}. Показано, что избирательность катионита к изученным противоионам возрастает с увеличением содержания сурьмы в образце и с уменьшением их эквивалентной доли в ионите. Образец с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 4,1$ проявляет высокое сродство к ионам Ag^+ и Tl^+ .

О строении и функциональных группах ZrSb высказываются разные точки зрения^{155, 163}. Авторы работы¹⁶³ рассматривают антимонат циркония как полимерный продукт конденсации гидроокисей сурьмы и циркония. На основании данных исследования катионита методами ДТА и ТГА образцу с отношением $\overline{\text{Sb}}/\overline{\text{Zr}} = 1,03$ они приписали формулу: $\text{ZrO}_2 \cdot 0,5\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$. Указанное в формуле количество воды представляет собой суммарное содержание кристаллизационной и конституционной воды. На формульный вес приходится один способный к обмену протон в гидроксильной группе Sb—OH¹⁶³. Найдено, что однозарядные ионы (Rb^+ и Cs^+) сорбируются по ионообменному механизму в отличие от двух- и трехзарядных, которые по предположению авторов сорбируются по более сложному механизму^{157, 163}.

На основании этих результатов вместо высказанного ранее предположения о монофункциональности катионита авторы приходят к заключению о полифункциональности ZrSb, объясняя ее либо существованием более чем одного типа функциональных групп, либо тем, что одна функциональная группа $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ соединяется в объеме обменника различными способами^{162, 163}. Никаких заключений о строении группы $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ и строении катионита ZrSb в цитируемых работах не содержится.

Лапицкий и Тикавый^{155, 160, 161} рассматривают антимонат циркония как полимерное соединение переменного состава, структура которого построена из сурьмянокислородных октаэдров $[\text{SbO}_6]^-$, связанных с атомами циркония. Из сопоставления ИК-спектров гидроокисей сурьмы и циркония водородной и натриевой форм ZrSb, отнесение полос поглощения в которых сделано на основании работ^{57, 58}, авторы делают вывод о присутствии в структуре катионита мостиковых гидроксильных групп^H Sb—O—Zr, протон которых способен обратимо замещаться на другие противоионы^{155, 161}. Высказано предположение¹⁵⁵, что кроме протона мос-

тиковых гидроксильных групп в обмене ионов на $ZrSb$ участвуют ионы гидроксония H_3O^+ , полоса поглощения которых (1710 см^{-1} по Юхневичу⁹³) в приводимых авторами^{155, 160} спектрах, однако, отсутствует.

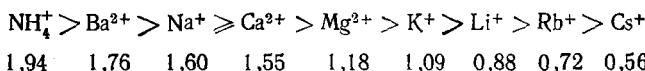
6. Антимонат олова, Sn(II)Sb , Sn(IV)Sb

Ионит, содержащий $Sb(V)$ и $Sn(II)$, синтезирован впервые Абе и Ито¹⁶⁴ при слиянии растворов двуххлористого олова и пироантимоната калия. Увеличение отношения Sb/Sn (II) в растворе приводит к увеличению Sb/Sn (II) в образцах (0,25—5). Все образцы устойчивы в воде и минеральных кислотах, в щелочах устойчивы только образцы с высоким отношением Sb/Sn . На основании рассмотрения кривых потенциометрического титрования сделано заключение о слабокислотном характере Sn(II)Sb . Принимая во внимание результаты работы¹²⁹, в системе $\text{Sn(II)}-\text{Sb(V)}$ можно ожидать восстановления $Sb(V)$ до $Sb(III)$ и появления Sn(IV) .

Исследование условий получения и ионообменных свойств антимоната олова(IV) посвящены работы^{156, 165, 166, 167}. Образцы Sn(IV)Sb получены при слиянии растворов SnCl_4 с растворами SbCl_5 ¹⁶⁵ или пироантимоната калия¹⁶⁶, или сурьмяной кислоты¹⁶⁶. Отмечается¹⁶⁶, что полученные осаждением сурьмяной кислотой образцы имеют большую обменную емкость и большую механическую прочность, чем образцы, полученные осаждением пироантимонатом калия.

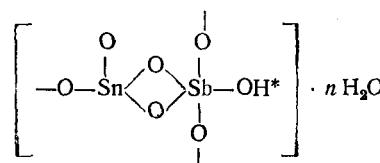
Ионит устойчив в воде и минеральных кислотах (в соляной кислоте меньше, чем в серной и азотной), причем устойчивость его выше, чем $TiSb$ ¹⁶⁵. При нагревании образцов емкость их уменьшается: на 21,6% при 100° , на 50% при 500°C ¹⁶⁵. Результаты изучения химической и термической устойчивости приведены также в работе¹⁶⁶.

Емкость образца Sn(IV)Sb (Sb/Sn (IV)=5,10) к ионам NH_4^+ , щелочных и щелочноземельных металлов изменяется в ряду:¹⁶⁶



На основании рассмотрения коэффициентов распределения сделано заключение о высоком сродстве обменника к ионам Hg^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ ¹⁶⁶; катионы Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} сорбируются полностью при $pH 0-6$ ¹⁶⁵.

Куреши и сотр.¹⁶⁵ рассматривают антимонат Sn(IV) как индивидуальное соединение и предлагают для него формулу:



Ион водорода $Sb-OH$ -групп, отмеченный звездочкой, участвует в обмене ионов.

В противоположность этому мнению авторы¹⁶⁶ считают, что синтезированный ими катионит представляет собой смесь окислов, однако ответственными за обмен ионов принимаются также только $Sb-OH$ -группы.

пы. Отмечено, что по ионообменному механизму сорбируются только ионы Rb^+ и Cs^+ , другие ионы (Tl^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Tl^{3+}) сорбируются по другому механизму¹⁶⁶.

7. Титаносурьмяный катионит, $TiSb$ (антимонат титана)

Катионит получают при добавлении раствора NH_4OH к солянокислому раствору $TiCl_4$ и $SbCl_5$ ^{168–170} или при слиянии растворов четыреххлористого титана либо с раствором пироантимоната калия, либо с раствором гексагидроксосурьмяной кислоты¹⁷¹. Получены образцы с различным отношением $\overline{Sb}/\overline{Ti}$ (0,3—3,6^{168, 169}, 1,0—1,10¹⁷¹, 0,16—4,7¹⁷⁰), некоторые из них слабокристаллические, некоторые рентгеноаморфные.

Образцы представляют собой механически прочные полупрозрачные гранулы, удобные для работы в колонках^{168–171}; образцы $TiSb$, полученные из растворов пироантимоната калия, не пригодны для работы в колонках и имеют меньшую емкость, чем образцы, полученные из растворов сурьмяной кислоты¹⁷¹.

Катионит $TiSb$ химически устойчив в растворах минеральных кислот и щелочей^{97, 168–172}. Отмечается, что $TiSb$ более устойчив, чем $TiAs$, $TiMo$, $TiSe$, он превосходит эти катиониты и по термической устойчивости^{4, 172}; емкость его сохраняется при нагревании до 300°¹⁷¹. Свойства $TiSb$ ($\overline{Sb}/\overline{Ti}=1,04$) не меняются после γ -облучения (доза 4·10⁷ рад)¹⁷¹. Обмен ионов разного заряда (Cs^+ , Hg^{2+} , Tl^+) на $TiSb$ подчиняется закону действующих масс¹⁷³.

Величины емкости образцов, близких по составу ($\overline{Sb}/\overline{Ti}$), но полученных разными авторами, различаются довольно сильно: $\overline{Sb}/\overline{Ti}=1$, $\Gamma_{Na^+}=0,73$ ¹⁶⁹; $\overline{Sb}/\overline{Ti}=1,04$, $\Gamma_{Na^+}=1,71$ ¹⁷¹; $\overline{Sb}/\overline{Ti}=1,4$, $\Gamma_{Na^+}=1,5$ мг-экв/г¹⁷⁰.

Селективность $TiSb$ меняется от образца к образцу^{168–171}. По мнению Куреши и Кумара¹⁶⁸, это объясняется присутствием в образцах полостей различного размера, что зависит прежде всего от условий осаждения образца, а не от его состава ($\overline{Sb}/\overline{Ti}$).

Кривые потенциометрического титрования образцов $TiSb$, как заключают авторы работ^{168, 171}, имеют вид, характерный для монофункционального катионита. В работах^{97, 124, 170} катионит $TiSb$ рассматривается как бифункциональный, кривые потенциометрического титрования раствором 0,1 N $NaOH$ различных по составу ($\overline{Sb}/\overline{Ti}$) образцов лежат между кривыми титрования СКК и гидроокиси титана¹²⁴.

Ионообменная емкость образцов $TiSb$ по отношению к ионам разного заряда возрастает с увеличением pH¹⁷⁰. Все образцы $TiSb$ хорошо сорбируют ионы серебра. Однако в отличие от других катионитов, содержащих сурьму (например, PSb ^{97, 111}, $SiPSb$ ¹⁴⁴, $TeSb$ ¹⁵¹), емкость по Ag^+ для образцов $TiSb$ не равна содержанию в них сурьмы¹⁷⁰.

С увеличением содержания титана в образце возрастает селективность к многозарядным катионам¹⁷⁰:

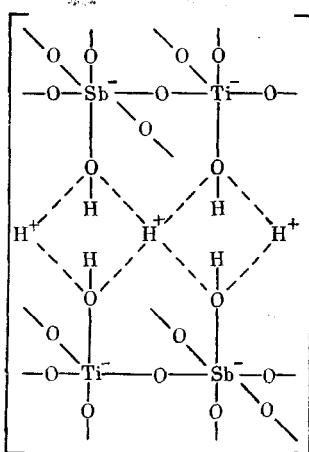
$$\overline{Sb}/\overline{Ti} = 2,4, Ag^+ > Ba^{2+} > Na^+ > La^{3+};$$

$$\overline{Sb}/\overline{Ti} = 1,4, Ag^+ > Na^+ > Ba^{2+} > La^{3+};$$

$$\overline{Sb}/\overline{Ti} = 0,16, Ag^+ > La^{3+} > Na^+ > Ba^{2+}.$$

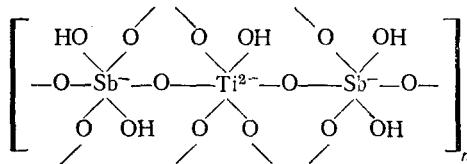
О структуре и функциональных группах титаносурьмяного катионита в литературе имеются противоречивые данные. Куреши и Кумар¹⁶⁸ рассматривают катионит как продукт совместной конденсации гидроокисей титана и сурьмы и приписывают ему структурную формулу, в которой Sb

и Ti находятся в координации относительно кислорода, равной соответственно 5 и 4. В последующей работе¹⁶⁹ дается структурная формула, где для Sb указано характерное для нее координационное число 6, но для Ti — 5:



Гилл и Тэндон¹⁷⁴ приписывают катиониту формулу $TiO_2 \cdot \frac{1}{2}Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ и на основании рассмотрения ИК-спектров исходных и прокаленных образцов делают заключение, что за обмен ионов на TiSb ответственны OH⁻-группы, не конкретизируя, с каким из атомов (Sb или Ti) они связаны.

На основании представлений о строении неорганических катионитов, развиваемых в работе⁹⁶, TiSb рассматривается как полимер, построенный из чередующихся октаэдров $[SbO_{x/2}(OH)_{6-x}]^-$ и $[TiO_{y/2}(OH)_{6-y}]^{2-}$ ^{124, 170} или $[TiO_{y/3}(OH)_{6-y}]^{-(2-y/3)}$:

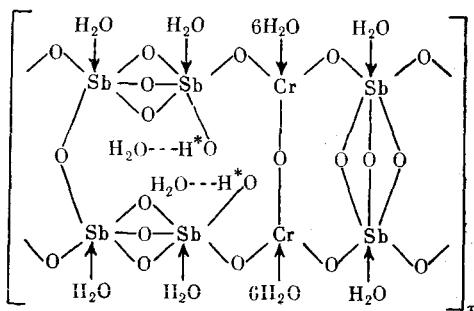


Ионы водорода, компенсирующие заряд этих октаэдров, участвуют в обмене противоионов.

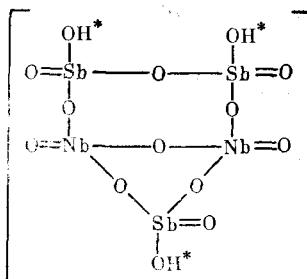
8. Другие смешанные катиониты

В настоящее время известны другие смешанные ионообменники на основе кислородных соединений сурьмы, большинство из которых впервые синтезировано Куреши и сотр.: NiSb, CoSb¹⁷⁵, AlSb¹⁷⁶, FeSb^{165, 177, 178}, CrSb^{179, 180}, CeSb^{173, 174, 181}, ThSb^{165, 182, 183}, TaSb¹⁸⁴, NbSb^{185, 186}, AsSb¹⁸⁷, WSb¹⁸⁸. Однако в отличие от рассмотренных выше сорбентов эти соединения, называемые авторами антимонатами соответствующих металлов, изучены менее подробно. При слиянии растворов солей M²⁺ с растворами либо SbCl₅, либо пироантимоната калия, либо сурьмяной кислоты получены образцы с различными отношением Sb/M²⁺. Так же как другие труднорастворимые соединения сурьмы, они имеют высокую химическую устойчивость. Емкость их уменьшается с увеличением температуры высушивания и возрастает с увеличением pH раствора. Для каждого сорбента характерна селективность к определенным ионам (например, CeSb¹⁸¹ имеет высокое сродство к ионам Hg²⁺, NbSb¹⁸⁵ — к ионам Mg²⁺).

Структура этих соединений и функциональные группы, ответственные за обменную способность, либо не рассматриваются, либо предполагается, что в обмене ионов участвуют протоны гидроксильных групп, без конкретизации с каким из атомов (Sb или M) они связаны^{174, 184}; либо, как это характерно для работ Куреши и сотр., проводится аналогия между соединениями сурьмы и фосфора и предлагаются следующие формулы: для NiSb и CoSb¹⁸⁵: $M(OH)_2M_3(HSb_2O_7)$, для FeSb¹⁶⁵: $FeSbO_4 \cdot \frac{3}{4}H_2O$, для CrSb¹⁷⁹: $Cr_2O_3 \cdot 3Sb_2O_5 \cdot 22H_2O$:



для NbSb¹⁸⁵:



В обмене ионов на NbSb и CrSb участвуют протоны SbOH-групп, отмеченные звездочкой.

С предлагаемыми формулами вряд ли можно согласиться, так как в отличие от фосфора сурьма ни в твердых соединениях, ни в растворах не образует тетраэдрических группировок с кислородом (см., например, работы по стереохимии соединений сурьмы⁸⁶, по состоянию сурьмы в растворах^{18, 28-35, 38}, по исследованию ИК-спектров соединений сурьмы^{20, 21, 57, 58, 130, 155, 160, 162, 163}).

9. Модифицированные сорбенты

Под «модифицированными» понимают сорбенты, нанесенные или осажденные на инертный носитель. Описаны получение и ионообменные свойства фосфорносурьмяной кислоты (PSb), нанесенной на силикагель¹⁸⁹, и сурьмяной кислоты, нанесенной на силикагель¹⁰⁴ или активные угли СКТ и БАУ¹⁹⁰⁻¹⁹². Силикагель или угли пропитывают солянокислым раствором $SbCl_5$ (или смешанным раствором $SbCl_5$ с H_3PO_4) с последующим гидролизом водой или NH_4OH . Спеканием при $375^\circ C$ тонкоизмельченного неорганического сорбента (например, СКК, SiSb, SiPSb) с политетрафторэтиленом получают пористые, хорошо фильтрующие блоки^{193, 194}. Емкость в расчете на сурьму при этом несколько

уменьшается, незначительно изменяются селективные свойства, но улучшаются кинетические характеристики.

Разработана методика получения гетерогенных композиций из суспензии тонкодисперсного катионита и растворимого фторопласта Ф-26 в ацетоне^{110, 124, 195}. Придавая композиции различную геометрическую форму (мембранны, трубы, нити, ткань и др.), можно варьировать условия проведения сорбционного процесса, создавать высокие скорости потока, регулировать свободный объем колонки, применять в условиях наложения электрического поля и т. д.

Модифицирование позволяет получать гранулированные материалы, удобные для работы в колонке, улучшать кинетические характеристики, повышать динамическую обменную емкость, как правило, без изменения селективности.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОННОВ

Высокая селективность сорбентов на основе кислородных соединений Sb(V) определяет возможности их применения. Наиболее широкое применение получила «гидратированная пятиокись сурьмы», выпускаемая фирмой C. Erba (Италия); описано применение кремнесурьмянного катионита в качестве лекарственного препарата. Применение других рассмотренных в данной статье сорбентов остается пока на уровне практических рекомендаций авторов по результатам лабораторных испытаний. Описаны следующие возможные применения сорбентов.

СКК: для очистки от продуктов распада высокоактивных кислых растворов, для разделения в них¹³⁷ Cs и⁹⁰ Sr¹⁰; для выделения Sr²⁺ из разбавленных азотокислых растворов⁵⁰; для разделения ионов щелочноземельных^{98, 196} и щелочноземельных металлов¹⁹⁷; для очистки растворов хлорида лития от натрия и калия¹⁹⁸; для отделения Cd²⁺ (Sr²⁺, Ba²⁺) от Ca²⁺ (Mg²⁺, Ni²⁺) и Ca²⁺ от Mg²⁺ (Ni²⁺) и для концентрирования селективно сорбирующихся элементов (Cd²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ag⁺)^{13, 62, 97}; для удаления радиоизотопов Na из биологических объектов при нейтронном активационном анализе^{11, 103, 199–203}. Описано применение сурьмяной кислоты, активированной при 150 и 500°C, в газовой хроматографии для разделения *n*-бутана, *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана²⁰⁴. Сурьмяная кислота, нанесенная на силикагель или активные угли^{104, 191–192}, рекомендована для извлечения Na⁺ из растворов минеральных кислот¹⁰⁴, очистки солей Li⁺, K⁺, Cs⁺ от примеси Na⁺¹⁹⁰.

SiSb: для извлечения ионов Cd²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ из смешанных растворов¹³⁴, для отделения ионов Cd²⁺ (Sr²⁺, Ba²⁺) от Ca²⁺ (Mg²⁺, Ni²⁺), ионов Ca²⁺ от Mg²⁺ (Ni²⁺)¹³⁴; SiSb известен как лекарственный препарат «полисурьмин», применяемый при поражении радиостронцием^{205–207}.

PSb: для хроматографического разделения ионов щелочных металлов¹²⁸; для отделения короткоживущего изотопа натрия от больших количеств магния и алюминия²⁰⁸; для извлечения стронция из природных вод²⁰⁹. Мембранны, приготовленные из образцов PSb, имеют высокую электропроводность^{110, 124} и применяются для отделения катодного пространства при электролитическом рафинировании металлов²¹⁰; нитевидные композиции на основе PSb применяются для сорбции калия из биологических сред^{195, 211}.

Высокая специфичность катионитов SiSb, PSb, SiPSb к Cd²⁺ позволила рекомендовать их в качестве лекарственных препаратов при интоксикации солями кадмия¹²⁷. Разработан метод применения модифицированных сорбентов (СКК, SiSb, SiPSb) для экспрессного выделения натрия из конденсата пара кипящего реактора¹⁹⁴, а также для анализа сбросных вод атомных электростанций¹⁹³.

$ZrSb$: для разделения ионов щелочных металлов^{152, 156}; для отделения Hg^{2+} от Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ; Ca^{2+} от Mg^{2+} ; Sr^{2+} от Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} ; Ba^{2+} от La^{3+} ; In^{3+} от Fe^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} ; Ag^+ от Tl^+ ¹⁵⁷

$SnSb$: для разделения ионов Mg^{2+} — Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} ¹⁶⁵; Zn^{2+} — Cd^{2+} , Hg^{2+} — Bi^{3+} , Cs^+ — UO_2^{2+} , UO_2^{2+} — ZrO_2^{2+} , Th^{4+} — La^{3+} ; Th^{4+} — ZrO_2^{2+} ; Mn^{2+} — Fe^{3+} ; Mg^{2+} — Ca^{2+} ; Zn^{2+} — Hg^{2+} — Cd ; Al^{3+} — Fe^{3+} — UO_2^{2+} .

$TiSb$: для разделения различных катионов^{168, 169}. Из $TiSb$ можно приготовить ионообменные мембранны¹²⁴; нитевидные композиции с $TiSb$ рекомендованы для сорбции кальция из сложных по составу растворов, в том числе биологических²¹².

Проведено разделение различных ионов на следующих сорбентах:

$NbSb^{185}$: Mg^{2+} — Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} .

$FeSb^{177}$: Mg^{2+} — Sr^{2+} , Al^{3+} — Ga^{3+} , Y^{3+} — La^{3+} , Th^{4+} — Sm^{3+} , Mg^{2+} — Cd^{2+} — Sm^{3+} .

$AlSb^{176}$: Th^{4+} — UO_2^{2+} , Mg^{2+} — Ca^{2+} , Mg^{2+} — Sr^{2+} , .

Ni^{2+} — Cu^{2+} — Ag^+ , Mo^{6+} — Ti^{4+} — W^{6+} .

$CeSb^{181}$: Hg^{2+} — Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ ; Cu^{2+} — Mn^{2+} ,

Fe^{3+} — Al^{3+} , Zr^{4+} — Th^{4+} .

$ThSb^{183}$: Mg^{2+} — Zn^{2+} , Mg^{2+} — Cd^{2+} , Mg^{2+} — Cu^{2+} ,

Zn^{2+} — Cd^{2+} , Ni^{2+} — Cu^{2+} , Co^{2+} — Cu ,

Mn^{2+} — Cu^{2+} ,

$TaSb^{184}$: VO^{2+} — Fe^{3+} — Ti^{4+} , VO^{2+} — Al^{3+} — Ti^{4+} ,

UO_2^{2+} — Ti^{4+} .

$NiSb^{175}$: Bi^{3+} — Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} ,

Mn^{2+} , VO^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} ,

Pb^{2+} , Y^{3+} .

Отмечено¹⁸⁰ высокое сродство $CrSb$ к ионам Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} .

* * *

В заключение следует сказать, что катиониты на основе соединений сурьмы (V) имеют не только важное практическое значение. Кристаллическая сурьмяная кислота — один из немногих «гидратированных окислов», для которых существует простая корреляция между составом, структурой и ионообменными свойствами.

Во многих смешанных катионитах структурообразующее начало также принадлежит сурье: в тех случаях, когда проявляются признаки кристалличности, наблюдаемые рефлексы относятся к структуре СКК. Однако единой точки зрения на структуру смешанных катионитов и роль второго элемента, вводимого при синтезе в сурьмянокислородный полимерный каркас, в настоящее время не существует. Рассмотрение предложенных различными исследователями структур смешанных сорбентов показывает, что в ряде работ не учитываются современные представления о кристаллохимии кислородных соединений Sb(V). Так, например, координационное число Sb(V), обычно равное 6, в работе¹⁶⁸ принимается равным 5 или по аналогии с фосфором рассматривается группа

$\begin{array}{c} | \\ -Sb=O \end{array}$ ^{175, 186}; растворимая сурьмяная кислота записывается как $H_4Sb_2O_7$ ¹⁷⁵ и т. д. Различие в оценке координационного числа Sb(V)

приводит и к различию в объяснении природы активных групп: или не свойственной для сурьмы диссоциацией SbOH -групп^{168, 180, 186}, или обменом внешнесферных лигандов комплексной группировки $[\text{SbO}_{6/2}]^{2-}$ ⁹⁶. Все это делает актуальным исследования структуры Sb -содержащих соединений, в том числе соединений переменного состава.

В связи с расхождением ионообменных характеристик одних и тех же типов сорбентов, исследованных в работах различных авторов, важное значение приобретают исследования состояния исходных веществ в растворах, из которых ведется синтез сорбента. Особенно существенными становятся исследования исходных растворов при получении смешанных сорбентов, для которых не всегда ясно, является ли полученный продукт однофазной или многофазной (микрогетерогенной) системой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Казанцев, В. С. Пахолков, З. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин, Ионообменные материалы, их синтез и свойства, Свердловск, 1964.
2. Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, П. А. Скабичевский, в сб. Ионный обмен, Изд. ЛГУ, Л., 1965, стр. 3.
3. Ч. Амфлэтт, Неорганические иониты, «Мир», М., 1966, стр. 145.
4. M. Qureshi, S. Z. Qureshi, J. P. Gupta, H. S. Rathore, Separat. Sci., 7, 615 (1972).
5. V. Veselý, V. Pekarek, Talanta, 19, 219 (1972).
6. J. Lefebvre, Compt. rend., 260, 5575 (1965).
7. J. Lefebvre, F. Gaymard, Там же, 260, 6911 (1965).
8. M. Abe, T. Ito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 86, 1259 (1965).
9. M. Abe, T. Ito, Там же, 87, 1174 (1966).
10. L. H. Baetsle, D. Huys, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 639 (1968).
11. F. Girardi, E. Sabbioni, J. Radioanal. Chem., 1, 169 (1968).
12. Б. Г. Новиков, в сб. Конф. молодых ученых-химиков, посвященная 50-летию Советской власти, ЛГУ, Л., 1967, стр. 20.
13. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1969, вып. 2, 97.
14. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 55, 1895 (1933).
15. J. Beintema, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 39, 625 (1936).
16. J. Beintema, Rec. trav. Pays-Bas, 56, 931 (1938).
17. N. Schrewelius, Z. anorgan. Chem., 238, 241 (1938).
18. D. V. S. Jain, A. K. Banerjee, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 177 (1961).
19. S. H. Gate, E. Richardson, Там же, 23, 257 (1961).
20. H. Siebert, Z. anorgan. allgem. Chem., 301, 161 (1959).
21. H. Siebert, Там же, 301, 316 (1959).
22. J. B. Senderens, Bull. soc. chim. France, 21, 47 (1899).
23. G. Jander, Koll. Z., 23, 122 (1918).
24. G. Jander, W. Brüll, Z. anorgan. allgem. Chem., 158, 321 (1926).
25. A. Lottermoser, Z. Elektrochem., 33, 514 (1927).
26. G. Jander, H. Y. Ostmann, Z. anorgan. Chem., 315, 241 (1962).
27. G. Jander, H. J. Ostmann, Там же, 315, 250 (1962).
28. J. Lefebvre, H. Maria, Compt. rend., 256, 1982 (1963).
29. J. Lefebvre, H. Maria, Там же, 256, 2400 (1963).
30. J. Lefebvre, H. Maria, Там же, 256, 3121 (1963).
31. J. Lefebvre, H. Maria, Там же, 256, 4219 (1963).
32. J. Lefebvre, J. Lemerle, Там же, 267, 604 (1968).
33. J. Lefebvre, J. Lemerle, Там же, 268, 1125 (1969).
34. J. Lefebvre, J. Lemerle, Там же, 268, 1760 (1969).
35. J. Lefebvre, J. Lemerle, Там же, 273, 1201 (1971).
36. S. H. Gate, E. Richardson, J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 265 (1961).
37. J. Mazières, J. Lefebvre, Rev. chim. mineral., 10, 457 (1973).
38. J. Lemerle, Etude de la polymerisation de l'acide antimonique et de stabilisation en solution par l'acide arsenieux, These Univ., Paris, 1971.
39. E. Fremy, Ann. Chim. Phys., 23, 405 (1848).
40. A. Geuther, J. prep. Chem., 4, 438 (1871).
41. C. P. Conrad, Chem. News, 40, 197 (1879).
42. Б. Г. Новиков, Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Ж. неорг. химии, 20, 1566 (1975).
43. M. Abe, T. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 333 (1968).
44. A. E. Delacroix, Bull. soc. chim. France, 22, 1049 (1899).

45. И. Н. Лисичкин, А. В. Керимбеков, Н. А. Керимбекова, О. Я. Манаширов, Ж. неорг. химии, 16, 2133 (1971).
46. Т. Г. Баличева, Н. И. Рой, Там же, 17, 2959 (1972).
47. G. Jander, A. Simon, Z. anorgan. Chem., 127, 68 (1923).
48. J. B. Senderens, Bull. soc. chim. France, 21, 47 (1899).
49. A. E. Delacroix, Там же, 25, 288 (1901).
50. С. Конеопу, V. Kourim, Radiochem. Radioanal. Letters, 2, 47 (1969).
51. И. Н. Лисичкин, Г. И. Горштейн, Ж. прикл. химии, 24, 176 (1972).
52. F. Henz, Z. anorgan. Chem., 37, 4 (1903).
53. E. Groschüfft, Там же, 103, 179 (1918).
54. G. Török, J. F. Diehl, Radiochimica Acta, 15, 96 (1971).
55. J. Lefebvre, Compt. rend., 260, 5575 (1965).
56. J. M. Colin, J. Lefebvre, Там же, 268, 1760 (1969).
57. Т. Г. Баличева, Н. И. Рой, Изв. АН СССР, Неогр. матер., 9, 277 (1973).
58. Т. Г. Баличева, Н. И. Рой, в сб. Проблемы современной химии координационных соединений, ЛГУ, Л., 1974, вып. 4, стр. 231.
59. M. Abe, T. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2366 (1968).
60. S. Cahuzac, J. Lefebvre, Compt. rend., C267, 1127 (1968).
61. I. N. Bourrelly, Contribution a l'étude de la fixation des ions des metaux alcalins sur l'acide, These Univ., Paris, 1976.
62. Б. Г. Новиков, Канд. дис. ЛГУ, Л., 1972.
63. Е. И. Колесникова, Канд. дис., Казань, 1957.
64. K. Dillström, A. Westgren, Z. anorgan. allgem. Chem., 235, 153 (1937).
65. U. Dehlinger, R. Glocker, Z. anorgan. Chem., 165, 41 (1927).
66. G. Natta, M. Vaccareda, Z. Kristallogr., 85, 271 (1933).
67. G. Natta, M. Vaccareda, Gazz. Chim. Ital., 66, 308 (1936).
68. В. В. Молодцова, Д. В. Тарасова, В. А. Дзисько, Л. Г. Каракчиев, И. П. Оленькова, А. В. Шкарин, Кинетика и катализ, 13, 1258 (1972).
69. D. J. Stewart, O. Knap, C. Ayasse, F. W. D. Woodhams, Canad. J. Chem., 50, 690 (1972).
70. A. Simon, Z. anorgan. Chem., 165, 31 (1927).
71. A. Simon, E. Thaler, Z. anorgan. allgem. Chem., 161, 113 (1927).
72. The American Society for Testing Materials. Powder Diffraction File, 1973.
73. В. Г. Трофимов, А. И. Шейнкман, Г. В. Клецев, Ж. структ. химии, 14, 275 (1973).
74. Г. В. Клецев, В. Г. Трофимов, Д. Г. Клецев, А. И. Шейнкман, Кристаллогр., 21, 832 (1976).
75. В. Н. Конев, Д. Г. Клецев, А. И. Шейнкман, Г. В. Клецев, в сб. Физика металлов и их соединений, Изд. Уральского политехнич. ин-та, Свердловск, 1979, стр. 178.
76. А. Е. Ванин, В. Н. Конев, Д. Г. Клецев, А. И. Шейнкман, Г. В. Клецев, Там же, 1979, стр. 183.
77. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Rev. chim. miner., 9, 845 (1972).
78. M. Abe, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 2226 (1967).
79. Г. А. Ильинский, Определение плотности минералов, «Наука», Л., 1975.
80. F. Kepák, Chem. Listy, 72, 1121 (1978).
81. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Вестн. ЛГУ, 1976, № 22, вып. 4, 100.
82. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, 1971, № 4, вып. 1, 29.
83. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, 1971, № 4, вып. 1, 35.
84. Ю. А. Пятенко, в сб. Новые данные о минералах СССР, «Наука», М., 1966, стр. 119.
85. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1, 367 (1935).
86. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Прикладной курс рентгеноструктурного анализа, МГУ, М., 1951, стр. 104.
87. Н. В. Белов, Минералогический сб. Львовского геологич. общества, 1950, вып. 4, стр. 21.
88. Ю. А. Пятенко, А. А. Воронков, З. В. Пудовкина, Минералогическая кристаллохимия титана, «Наука», М., 1976.
89. И. П. Оленькова, Л. М. Плясов, Ж. структ. химии, 19, 1040 (1978).
90. H. Nyman, S. Andersson, J. Solid State Chem., 26, 123 (1978).
91. Л. Пауллинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
92. Б. Г. Новиков, Т. Г. Баличева, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Вестн. ЛГУ, № 22, 110, 1969.
93. Г. В. Юхневич, Ж. неорг. химии, 6, 231 (1961).
94. А. Г. Лукина, Е. Ф. Сперанская, Р. К. Драчевская, в сб. Прикладная и теоретическая химия, Алма-Ата, 1974, вып. 5, стр. 30.
95. А. Г. Лукина, Е. Ф. Сперанская, Р. К. Драчевская, Там же, 1974, вып. 5, стр. 43.
96. Ф. А. Белинская, Вестн. ЛГУ, № 4, вып. 1, 94 (1974).
97. Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Э. А. Милицина, Л. А. Карманова, Б. Г. Новиков, Н. С. Григорова, в сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», Л., 1975, стр. 14.
98. M. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2683 (1969).

99. Б. Н. Ласкорин, Л. И. Бондаренко, В. В. Стрелко, Т. С. Кульбич, В. И. Денисов, ДАН СССР, 229, 1411 (1976).
100. M. Abe, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 85 (1979).
101. C. Konečný, I. Hartl, Z. phys. Chem., 256, 17 (1975).
102. M. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 1386 (1979).
103. L. G. Nagy, G. Török, G. Foti, Proc. Int. Conf. on Colloid and Surface Science, Budapest, v. 1, 1975, p. 33.
104. R. Caleika, C. Konečný, M. Simkova, J. Radioanal. Chem., 10, 5 (1972).
105. J. M. Colin, Etude de la polymerisation de quelques antimoniates et par voie seche et par voie humide, Thèse Univ. Paris, 1971.
106. T. Ito, M. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1736 (1961).
107. Т. Ито, М. Абэ, Яп. пат., 4054 (1960); РЖХим, 1964, 5Л167.
108. Т. Ито, М. Абэ, Дэнки кагаку, Denki kagaku, 33, 175 (1965).
109. Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, О. П. Шувалова, Л. А. Карманова, О. М. Булава, в сб. Ионный обмен, Изд. ЛГУ, Л., 1965, стр. 43.
110. Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, О. П. Шувалова, А. С. Асташенко, Л. А. Карманова, Э. А. Милицина, в сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 65.
111. Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 5, 1943 (1969).
112. Э. А. Милицина, Канд. дис., ЛГУ, Л., 1974.
113. В. Н. Астафьева, Р. Б. Душин, В. Н. Крылов, А. А. Поспелов, Исследование механизма ионного обмена на аморфном неорганическом сорбенте — фосфате сурьмы методом ИК-спектроскопии, Радиев. ин-т, РИ-21, Л., 1974.
114. В. Н. Крылов, В. Н. Астафьева, В. П. Тимаков, А. М. Трофимов, в сб. Труды Уральского политехн. ин-та, Свердловск, 1975, сб. 224, стр. 88.
115. В. Ф. Тикавый, А. Н. Братенникова, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 82, 1974, № 4.
116. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Bull. soc. chim. France, 1975, 2409.
117. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Там же, 1975, 2415.
118. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Там же, 1975, 2420.
119. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Там же, 1977, 27.
120. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Там же, 1977, 34.
121. J. P. Jolivet, J. Lefebvre, Там же, 1977, 43.
122. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Т. Н. Рунева, Изв. АН СССР, неорг. матер., 12, 1631 (1976).
123. К. Ф. Лазарев, В. Н. Ушатский, Г. Н. Ковалев, Р. В. Венедиктова, З. А. Журавлева, М. И. Кузнецова, Авт. свид. СССР, № 448879 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 41, стр. 12.
124. Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Э. А. Милицина, Б. Г. Новиков, Л. А. Карманова, В. П. Степанова, в сб. Неорганические ионообменные материалы, ЛГУ, Л., 1974, вып. 1, стр. 67.
125. Э. А. Милицина, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1976, вып. 1, стр. 43.
126. В. Ф. Тикавый, А. Н. Братенникова, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1976, № 2, 127.
127. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Н. С. Григорова, Т. Н. Рунева, В. П. Борисов, Л. И. Селецкая, в сб. Ионный обмен и ионометрия, 1979, ЛГУ, Л., вып. 2, стр. 47.
128. M. Abe, J. Chromatogr., 134, 507 (1977).
129. Ф. А. Белинская, Т. Н. Рунева, Н. Е. Аблесимов, Э. А. Милицина, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., вып. 1, 1976, стр. 51.
130. Э. А. Милицина, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 7, 806 (1971).
131. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Авт. свид. СССР № 324213 (1970), Бюлл. изобр., 1972, № 2.
132. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Авт. свид. СССР № 307063 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 20.
133. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1976, вып. 1, стр. 66.
134. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Вестн. ЛГУ, № 4, 94 (1976).
135. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1979, вып. 2, стр. 21.
136. Б. Г. Новиков, Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Там же, стр. 32.
137. В. В. Стрелко, Л. И. Бондаренко, Т. С. Кульбич, в сб. Адсорбция и адсорбенты, 1977, № 5, 79.
138. В. И. Денисов, В. В. Стрелко, Л. И. Бондаренко, М. В. Киреев, Р. А. Пензин, В. Д. Шамаров, Ю. И. Кандыкин, в сб. Химия и технология неорганических сорбентов, ППИ, Пермь, 1979, стр. 98.
139. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Н. С. Григорова, Авт. свид. СССР № 415035 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 6, стр. 19.

140. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Н. С. Григорова, Авт. свид. СССР № 415034 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 6, стр. 19.
141. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Н. С. Григорова, Авт. свид. СССР № 415033 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 6, стр. 19.
142. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Н. С. Григорова, Авт. свид. СССР № 509287 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 13.
143. Ф. А. Белинская, Н. С. Григорова, Э. А. Милицина, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1976, вып. 1, стр. 77.
144. Н. С. Григорова, Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Там же, стр. 81.
145. Б. П. Никольский, Н. С. Григорова, Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, в сб. Неорганические ионообменные материалы, ЛГУ, Л., 1980, вып. 2, стр. 88.
146. Н. С. Григорова, Б. П. Никольский, Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, И. Н. Масленецкая, Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по ионному обмену, М., 1979, стр. 98.
147. Л. И. Бондаренко, Т. С. Кульбич, В. В. Стрелко, Укр. хим. ж., 43, 471 (1977).
148. Б. Н. Ласкорин, Л. И. Бондаренко, Т. С. Кульбич, В. В. Стрелко, В. И. Денисов, ДАН СССР, 239, 654 (1978).
149. Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина, Т. Н. Рунева, Авт. свид. СССР № 517316 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 22, стр. 11.
150. Э. А. Милицина, Ф. А. Белинская, Т. Н. Рунева, О. В. Надеждина, И. И. Кожина, Тезисы докл. Всесоюзн. семинара Химия и технология неорганических сорбентов, Пермь, 1976, стр. 27.
151. Т. Н. Рунева, Э. А. Милицина, Ф. А. Белинская, О. В. Надеждина, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1979, вып. 2, стр. 13.
152. H. O. Phillips, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 84, 2267 (1962).
153. J. R. Feuga, T. Kikindai, Compt. rend., C264, 8 (1967).
154. А. Н. Лапицкий, В. Ф. Тикавый, Вестн. Бел. ун-та, сер. 2, 1969, № 3, 19.
155. А. Н. Лапицкий, Канд. дис., БГУ, Минск, 1975.
156. M. Abe, T. Kenjo, T. Ito, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 70, 291 (1967).
157. J. Mathew, S. N. Tandon, J. S. Gill, J. Radioanal. Chem., 49, 55 (1979).
158. В. Ф. Тикавый, А. Н. Лапицкий, Вестн. Бел. ун-та, сер. 2, 1970, № 1, 39.
159. А. Н. Лапицкий, В. Ф. Тикавый, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1971, № 5, 57.
160. А. Н. Лапицкий, В. Ф. Тикавый, Ж. неорг. химии, 19, 1500 (1974).
161. В. Ф. Тикавый, А. Н. Лапицкий, Изв. вузов, химия и хим. технол., 17, 492 (1974).
162. J. Mathew, S. N. Tandon, Canad. J. Chem., 55, 3857 (1977).
163. J. Mathew, S. N. Tandon, J. Radioanal. Chem., 49, 55 (1979).
164. M. Abe, T. Ito, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 70, 440 (1967).
165. M. Qureshi, V. Kumar, N. Zehra, J. Chromatogr., 67, 351 (1972).
166. J. Mathew, S. N. Tandon, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 92, 1 (1977).
167. J. Mathew, N. Singh, C. B. Gupta, S. N. Tandon, Indian J. Chem., A16, 524 (1978).
168. M. Qureshi, V. Kumar, J. Chem. Soc., 1970, 1488.
169. M. Qureshi, J. P. Gupta, J. Chromatogr., 62, 431 (1971).
170. Ф. А. Белинская, Л. А. Карманова, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1976, вып. 1, стр. 58.
171. J. S. Gill, S. N. Tandon, J. Radioanal. Chem., 20, 5 (1974).
172. M. Qureshi, N. Zehra, S. A. Nabi, Talanta, 20, 609 (1973).
173. J. S. Gill, S. N. Tandon, Int. J. Appl. Radiat. Isotop., 25, 31 (1974).
174. J. S. Gill, S. N. Tandon, J. Radioanal. Chem., 36, 345 (1977).
175. M. Qureshi, K. G. Varshney, N. Fatima, J. Chromatogr., 169, 365 (1979).
176. J. P. Rawat, J. P. Singh, Chromatographia, 10, 205 (1977).
177. J. P. Rawat, D. K. Singh, Anal. Chim. Acta, 87, 157 (1976).
178. J. P. Rawat, D. K. Singh, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 897 (1978).
179. M. Qureshi, R. Kumar, H. S. Rathore, Talanta, 19, 1377 (1972).
180. J. Mathew, S. N. Tandon, Chromatographia, 9, 235 (1976).
181. J. S. Gill, S. N. Tandon, Talanta, 19, 1355 (1972).
182. A. K. De, S. K. Das, J. Ind. Chem. Soc., 53, 1063 (1976).
183. A. K. De, S. K. Das, Chromatographia, 11, 350 (1978).
184. M. Qureshi, J. P. Gupta, V. Sharma, Anal. Chem., 45, 1901 (1973).
185. M. Qureshi, A. P. Gupta, T. Khan, J. P. Gupta, J. Chromatogr., 144, 231 (1977).
186. J. P. Gupta, D. V. Nowell, M. Qureshi, A. P. Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 545 (1978).
187. К. Ф. Лазарев, Г. Н. Ковалев, В. Н. Ушатский, Авт. свид. СССР № 490493 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 41, стр. 21.
188. J. Lemerle, J. Lefebvre, Bull. soc. chim. France, 1976, 409.
189. R. Caletka, C. Kopelby, Radiochem. Radioanal. Letters, 9, 285 (1972).
190. И. А. Кузин, В. П. Таушканов, Ю. А. Похитонов, Ж. прикл. химии, 48, 2778 (1975).
191. В. П. Таушканов, Ю. А. Похитонов, И. А. Кузин, Р. Д. Аллабергенов, Там же, 49, 63 (1976).
192. В. П. Таушканов, Ю. А. Похитонов, И. А. Кузин, Р. Д. Аллабергенов, Там же, 49, 470 (1976).

193. Л. Н. Москвин, В. А. Мельников, В. Н. Епимахов, Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по методам концентрирования в аналитической химии, «Наука», М., 1977, стр. 122.
194. Л. Н. Москвин, В. А. Мельников, В. Н. Епимахов, Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по ионному обмену, «Наука», М., 1979, стр. 98.
195. Ф. А. Белинская, Н. Н. Кочергина, Л. А. Карманова, в сб. Химия и технология неорганических сорбентов, Пермь, 1979, стр. 103.
196. M. Abe, T. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1013 (1967).
197. M. Abe, K. Uno, Separat. Sci. Technol., 14, 355 (1979).
198. M. Abe, Там же, 13, 347 (1978).
199. R. A. Nadkarni, W. D. Ehman, Radiochem. Radioanal. Letters, 2, 161 (1969).
200. W. A. Haller, R. H. Filby, Nucl. Appl., 6, 365 (1969).
201. S. Meloni, A. Brandone, V. Maxia, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 20, 757 (1969).
202. A. D. Howes, W. A. Haller, J. A. Dyer, Life Sciences, 8, 583 (1969).
203. I. Toshio, M. Yatsuka, M. Tetsuo, Ann. Rept. Radiat. Center Osaka Prefect, 10, 24 (1969).
204. A. Lykourghiotis, J. Hadzistelios, N. A. Katsanos, J. Chromatogr., 110, 287 (1975).
205. В. П. Борисов, В. Ф. Журавлев, В. А. Иванов, С. Ф. Северин, Неотложная помощь при острых радиационных воздействиях, ред. Л. А. Ильин, Атомиздат, М., 1976.
206. Л. А. Ильин, Основы защиты организма от воздействия радиоактивных веществ, Атомиздат, М., 1977.
207. Л. Г. Неверов, Д. В. Яковлев, Руководство для среднего медицинского работника радиоизотопной диагностической лаборатории, «Медицина», Л., 1977.
208. Р. Ф. Бригевич, Р. А. Кузнецов, Радиохимия, 9, 693 (1967).
209. Т. В. Гудыно, В. А. Никашина, Ф. А. Белинская, в сб. Неорганические ионообменные материалы ЛГУ, Л., 1980, вып. 2, стр. 103.
210. И. Б. Обухова, Б. С. Красиков, Ж. прикл. химии, 44, 1025 (1971).
211. Ф. А. Белинская, Н. Н. Кочергина, в сб. Ионный обмен и ионометрия, ЛГУ, Л., 1979, вып. 2, стр. 53.
212. Ф. А. Белинская, Л. А. Карманова, Н. Н. Кочергина, Там же, стр. 64.

Ленинградский государственный
университет
