

Ионообменные свойства твердых растворов на основе гидратированных форм антимонат-вольфраматов одновалентных металлов

© Фирсова Ольга Александровна, Филоненко Елена Михайловна,
Луницкая*⁺ Юлия Александровна, Бозоров Хуршид Нарзуллаевич
и Бутаков Анатолий Владимирович

Кафедра физики конденсированного состояния. Физический факультет. Челябинский
государственный университет. ул. Бр. Кашириных, 129. Челябинск. 454001. Россия.
Тел.: 8-908-056-32-92. E-mail: lupitskaya@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: вольфрамо-сурьмяная кислота, твердые растворы, структура типа
пирохлора, ионообменные свойства.

Аннотация

Проведены исследования структурных превращений вольфрамо-сурьмяной кристаллической кислоты (ВСК) при ионном обмене и термоллизе ее замещенных M^+ , H^+ -форм ($M^+ - Li, Na, K, Ag$). Данные термогравиметрического и качественного рентгенофазового анализа позволили заключить, что термоллиз ВСК и ее производных протекает в широком температурном интервале от 300 до 1150 К и сопровождается удалением молекул кристаллической воды с образованием смеси фаз, содержащей сложные оксиды сурьмы модификации (α -, β - Sb_2O_4) и WO_3 . Показано, что соединения на основе гидратированных форм антимонат-вольфраматов одновалентных металлов устойчивы вплоть до 1023 К со структурой типа пирохлора. Для пирохлороподобных фаз выявлена монотонная зависимость параметра a элементарной ячейки от степени ионного обмена α и ионного радиуса металлов, что с кристаллохимической точки зрения свидетельствует о формировании твердых растворов $M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ ($M^+ - Li, Na, K, Ag$; $0.0 \leq x < 1.0$; $0.0 \leq n < 2.0$) с ограниченной областью растворимости. В рамках пространственной группы $Fd-3m$ на основании данных рентгендифракционного анализа (метода Ритвельда) уточнены структурные характеристики ВСК и ее замещенных M^+ , H^+ -форм и предложена модель заселения ионами соответствующих металлов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора. С помощью комплекса физико-химических методов (термогравиметрических, рентгеновских исследований и ИК-спектроскопии) установлена корреляция между составом полученных соединений, структурной разупорядоченностью и ионообменными свойствами. Так, из данных термогравиметрии и ИК- спектроскопии следует, что степень гидратации исследуемых соединений зависит от природы щелочного иона. Это позволяет заключить, что ионы лития и натрия располагаются в $16d$ -позициях, увлекая в структуру нейтральные молекулы воды, которые занимают $8b$ -позиции. При этом ионы калия могут частично занимать как $16d$ -, так и $8b$ -позиции структуры соответственно.