

УДК 546.865-31

Получение гидратированного пентоксида сурьмы для сорбции ионов цезия и стронция

Б. М. ШАВИНСКИЙ, Л. М. ЛЕВЧЕНКО, В. Н. МИТЬКИН

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, проспект Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: luda@che.nsk.su*

(Поступила 16.11.09; после доработки 09.02.10)

Аннотация

Исследована возможность получения гидратированного пентоксида сурьмы (ГПС) двумя значительно более простыми способами по сравнению с описанным в литературе гидролизом SbCl_5 . Испытана сорбционная способность полученного ГПС в отношении Cs^+ и Sr^{2+} , радионуклиды которых представляют экологическую опасность при попадании в водоемы. Полученные оксиды исследованы методом порошковой рентгенографии. Установлено, что обработка порошка Sb раствором 16 М HNO_3 и последующее высушивание при 150 °С приводит к получению не пентоксида, а тетроксид сурьмы. При выпаривании царсководочного раствора сурьмы и высушивании при той же температуре образуется ГПС, состав которого близок к $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Добавление в растворы при их выпаривании HNO_3 приводит к уменьшению гидратности. При молярном соотношении HNO_3/HCl , равном 5 : 1, в царской водке состав ГПС приближается к $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (H_3SbO_4), при $\text{HNO}_3/\text{HCl} = 9 : 1$ – к $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$).

Ключевые слова: гидратированный пентоксид сурьмы, сорбция цезия, стронция, тетроксид сурьмы

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гидратированному пентоксиду сурьмы (ГПС) обусловлен его повышенной по сравнению с другими сорбентами способностью поглощать Na^+ . При определенных условиях, как установлено в работе [1], поглощение идет очень избирательно, благодаря чему удалось решить проблему нейтронно-активационного анализа многих объектов. Так, исключительно селективно удалялся радионуклид Na^{24} . Впоследствии были проведены различного рода исследования свойств ГПС [2–6], но в препаративном аспекте рассматривался преимущественно гидролиз SbCl_5 . Было установлено, что ГПС может быть получен как в аморфной (либо стекловидной), так и в кристаллической форме, причем последняя пептизируется меньше. В обзоре [7] перечислен ряд способов перевода из аморфного состояния в кристаллическое, быстрый и удобный из которых – это высушивание ГПС в интервале температур

110–180 °С. Авторы работы [5] указывают, что при температуре, примерно равной 150 °С, образцы сразу становятся кристаллическими. Для улучшения сорбционных свойств ГПС авторы [6] рекомендуют проводить гидролиз SbCl_5 при 70 °С, высушивание – при 110 °С. Отмечается и весьма высокая сорбционная способность ГПС в отношении Na^+ (около 1 мг-экв./г сорбента). Для синтеза SbCl_5 применяют хлорирование металлической сурьмы. Далее проводят гидролиз, причем молярное отношение количества используемой воды к SbCl_5 должно превышать 500 [5]. Во избежание перехода Sb(V) в Sb(III) рекомендуется проводить предварительное насыщение воды хлором. В этой связи представлялось целесообразным исследовать возможность получения ГПС более простыми способами, изучить его сорбционную способность в отношении ионов Cs и Sr , радионуклиды которых представляют экологическую опасность.

В работе [7] упоминается о возможности получения ГПС путем растворения сурьмы в

царской водке, выпаривания раствора с добавлением HNO_3 в процессе и последующей сушки при температуре 110–120 °С. Ряд авторов [8–11] в качестве возможного метода получения ГПС приводят реакцию обработки сурьмы HNO_3 без каких-либо указаний на условия ее проведения. Данных об условиях проведения реакций, сорбционных и других свойствах получаемых этими способами оксидов сурьмы в литературе нет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навески истолченной в порошок Sb (300 мг) заливали 10 мл р-ра 16 М HNO_3 , суспензии выпаривали при температуре 155 °С. Стаканы с оксидом выдерживали до прекращения выделения паров, о чем судили по отсутствию окрашивания индикаторной бумаги; затем производили сушку оксидов в течение 0.5 ч. Остывшие оксиды использовали в работе.

Такие же навески сурьмы растворяли в 4 мл царской водки (1 мл р-ра 16 М HNO_3 и 3 мл р-ра 11 М HCl), растворы выпаривали. В процессе упаривания, в соответствии с рекомендацией [7], периодически аликвотами по 0.5 мл добавляли 2, 4, 8.5 и 17 мл р-ра 16 М HNO_3 . Дальнейшую обработку образцов проводили по вышеизложенному способу.

Оксиды, полученные упариванием царсководочного раствора Sb с добавлением HNO_3 (и без), представляют собой белые крупнозернистые осадки. Оксиды же, полученные обработкой Sb р-ром 16 М HNO_3 , представляют собой мелкие рыхлые порошки со слабо выраженным светло-кремовым оттенком.

Сорбционную способность полученных оксидов определяли в статических условиях по извлечению Cs^+ и Sr^{2+} из миллимолярных растворов их нитратов (рН ~ 2). Объем растворов составлял 50 мл, навеска сорбента 0.5 г, комнатная температура. Использован атомно-абсорбционный метод анализа (спектрофотометр Z-800). Величину сорбции рассчитывали по разности содержания компонента в исходном растворе и в растворе по окончании процесса после разделения фаз. Общая погрешность не превышала 10 %. По результатам экспериментов для сорбента, полученного обработкой Sb концентрированной HNO_3 ,

величина сорбции Cs^+ составила 2.4, 2.7 мг/г сорбента (в двух экспериментах), величина сорбции Sr^{2+} – 8.7 мг/г сорбента. Для сорбента, полученного из царсководочного раствора Sb , величина сорбции Cs^+ составила 17.1, 17.9, 17.2 мг/г сорбента (в трех экспериментах), величина сорбции Sr^{2+} – 5.1, 6.2 мг/г сорбента (в двух экспериментах).

Очевидно, что сорбция Cs^+ почти на порядок лучше при использовании оксида, полученного из царсководочного раствора. Разделение фаз после сорбции в этом случае также осуществляется легче: после контакта с сорбентом растворы мутнеют в меньшей степени. Величину сорбцию Sr^{2+} примем одинаковой в обоих случаях.

Необходимо отметить тот факт, что при использовании оксидов Sb , получаемых обработкой Sb р-ром 16 М HNO_3 , величина сорбции Cs^+ оказалась низкой и меньше по сравнению с сорбцией Sr^{2+} .

На рис. 1 приведены дифрактограммы Sb_2O_4 [12] и оксида, полученного обработкой порошка Sb р-ром 16 М HNO_3 . Видно, что дифрактограммы имеют много общего (в ра-

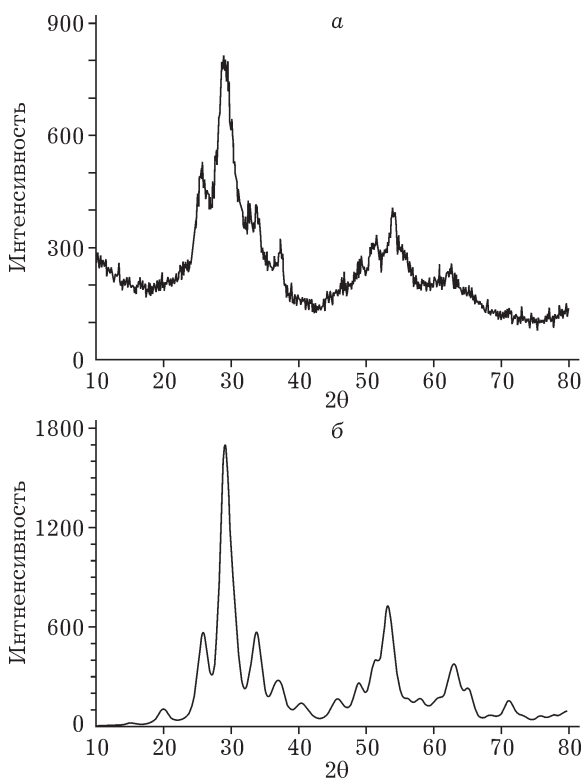


Рис. 1. Дифрактограмма оксида сурьмы, полученного обработкой порошка р-ром 16 М HNO_3 (а), и дифрактограмма Sb_2O_4 по данным [12] (б).

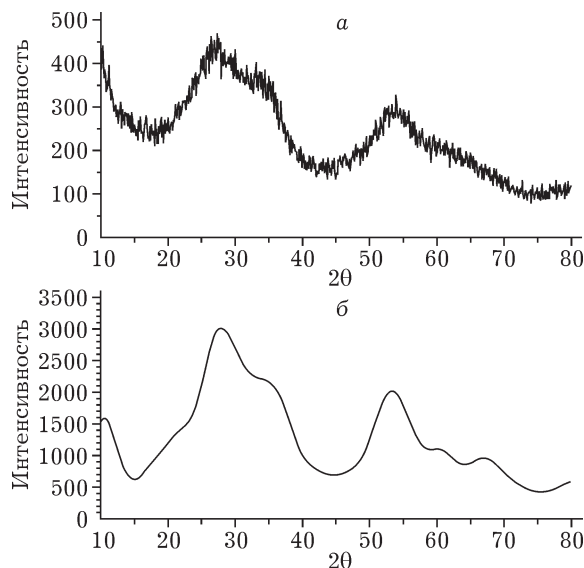


Рис. 2. Дифрактограмма оксида сурьмы, полученного выпариванием царского раствора Sb с добавлением небольшого количества HNO_3 (а), и дифрактограмма оксида, полученного авторами [13] (пентасурьмянокислого гидроксония) (б).

боте [12] Sb_2O_4 получен нагреванием Sb_2O_3 до 460°C . Данный факт оказался неожиданным, поскольку, по литературным данным, температура в 150°C недостаточна для превращения пентоксида в тетроксид.

На рис. 2 приведены дифрактограммы оксида, полученного выпариванием царского раствора Sb , и оксида сурьмы, полученного авторами работы [13], которые также оказались аналогичны.

Авторы [13] описали полученный оксид формулой $\text{H}_3\text{OSb}_5\text{O}_{13}$ и назвали его оксопентаантимонатом оксония. Однако с химической точки зрения маловероятно, что конденсация ионов $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^+$ может привести к образованию однозарядных ионов $[\text{Sb}_5\text{O}_{13}]^+$. Подобная конденсация, по данным работы [14], приводит к образованию $[\text{Sb}_3\text{O}_{10}]^{5+}$ и $[\text{Sb}_4\text{O}_{13}]^{6+}$.

Необходимо подчеркнуть, что при выпаривании царского раствора Sb происходит образование ГПС, по-видимому, за счет генерации сильного окислителя по реакции $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$

В этом случае очевидны причины существенно более высокой сорбции Cs^+ этих оксидов по сравнению с сорбцией оксидов, полученных при обработке Sb р-ром 16 M HNO_3 . Согласно общепринятым оценкам, оксид с по-

ниженной валентностью сурьмы – плохой сорбент ионов щелочных металлов.

В связи с тем, что факт получения тетроксидов вместо ГПС при обработке Sb р-ром 16 M HNO_3 не согласуется с данными [8–11], нами проведено дополнительное исследование.

Авторы [11] указывают, что концентрированная HNO_3 переводит сурьму в сурьмяную кислоту (условная формула H_3SbO_4) по реакции $\text{Sb} + 5\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{SbO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1) где $2\text{H}_3\text{SbO}_4 = \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

или



в предположении, что две молекулы воды структурированы в ГПС. Иначе указание авторов [11] на образование именно ортокислоты недостаточно обоснованно, так как возможна запись через пиро- и метакислоты.

Однако, согласно данным [15], при окислении сурьмы азотной кислотой вместо ГПС образуется Sb_2O_4 и “...можно рассматривать его как сурьмянокислую окись сурьмы”. (Однако Sb_2O_4 , на наш взгляд, соответствует формуле $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$.) Как упоминается в работе [16], “ Sb_2O_4 образуется ... при окислении HNO_3 металла, Sb_2O_3 или Sb_2S_3 ”. В монографии [17] автор отмечает, что, хотя “... Sb_2O_5 образуется при окислении сурьмы азотной кислотой, в чистом виде вещество очень трудно получить, так как при высушивании гидрата, который вначале образуется в упомянутой выше реакции, происходит частичная потеря кислорода, ведущая к образованию Sb_2O_4 ”.

На фоне этих противоречивых суждений остается открытым вопрос, происходит ли удаление H_2O (с потерей при этом части кислорода), приводящее к образованию Sb_2O_4 , даже при такой небольшой температуре сушки, как 150°C . Так, по данным работы [4], удаление воды (и частичная потеря кислорода) начинается с 230°C . По-видимому, реакция Sb с р-ром 16 M HNO_3 протекает несколько иначе, чем указано авторами работ [8–11].

Растворение сурьмы в царской водке, по данным [18], описывается как



Формула ортокислоты записана нами в виде пентагидрата по аналогии с реакцией (1).

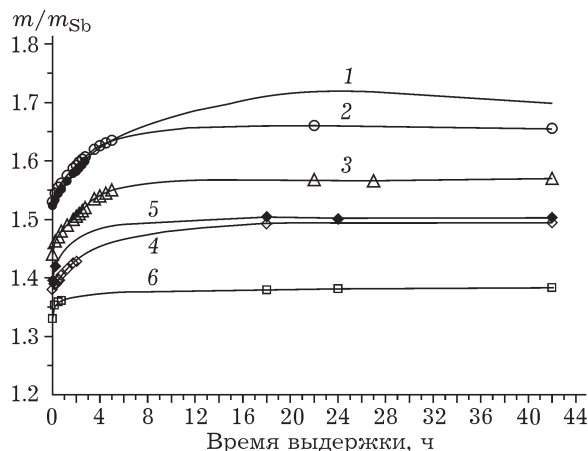
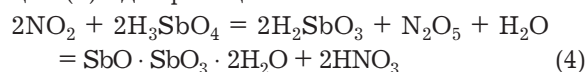


Рис. 3. Стабилизация гидратности оксидов сурьмы во времени после их остывания до комнатной температуры: 1–5 – оксиды получены выпариванием растворов Sb с молярным отношением HNO_3/HCl , равным 0.5 (1), 1.5 (2), 2.5 (3), 4.5 (4), 9 (5); 6 – оксид получен обработкой порошка Sb р-ром 16 М HNO_3 .

На рис. 3 приведены результаты дополнительных экспериментов с целью выяснения вопроса о влиянии количества HNO_3 на состав оксидов, полученных выпариванием царсководочных растворов и обработкой Sb только р-ром 16 М HNO_3 . Видно, что масса образцов высушенных оксидов после остывания до комнатной температуры еще в течение нескольких часов увеличивается. Несомненно, что количество добавляемой в процессе упаривания HNO_3 влияет на конечный результат. Без добавления HNO_3 (кривая 1) существует хорошая корреляция с реакцией (3). Отношение массы полученного оксида к массе исходно взятой сурьмы близко к 1.7 (как и для $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Увеличение количества HNO_3 приводит к тому, что это отношение снижается до 1.55, а это соответствует составу H_3SbO_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (кривая 3). Кривая 4 соответствует стабилизации остывшего до комнатной температуры оксида, который отвечает составу $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$). Последовательное обезвоживание получающихся оксидов при увеличении количества добавляемой HNO_3 должно привести к образованию $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HSbO_3). Однако кривая 5, соответствующая образцу, для которого молярное отношение HNO_3 к HCl вдвое больше, чем для образца, соответствующего кривой 4, по-прежнему указывает на состав, близкий к $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, т. е. дальнейшего обезвоживания не произошло. “Бесконечный” же из-

быток HNO_3 по отношению к HCl , т. е. обработка Sb только HNO_3 (кривая 6), приводит к получению оксида с отношением, равным 1.39 (для HSbO_3 эта величина составляет 1.4). Вместе с тем дифрактограмма этого оксида аналогична дифрактограмме тетроксидов Sb, приведенной в литературе (см. рис. 1). Таким образом, имеет место значительное отклонение от реакций (1) и (2), и этот факт требует объяснения.

По-видимому, возникновение структуры тетроксидов (см. рис. 1) происходит в процессе самой реакции взаимодействия Sb с HNO_3 (под тетроксидом, аналогично данным работы [15], подразумевается $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$, т. е. сурьма существует в степенях окисления (III) и (V)). Это возможно в случае, если параллельно реакции (1) идет реакция



Данное предположение справедливо, поскольку известно, что в кислой среде Sb(V) играет роль сильного окислителя. В реакции (4) соотношение масс полученного оксида и взятой сурьмы равно 1.41, что указывает на корреляцию с положением кривой 6 (см. рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Методом порошковой рентгенографии исследованы оксиды Sb, получаемые обработкой ее порошка р-ром 16 М HNO_3 с выпариванием и сушкой при 150 °С. Этим же методом исследованы оксиды, получаемые из царсководочного раствора Sb при аналогичных условиях.

2. Как следует из данных дифрактограмм, оксиды, получаемые обработкой Sb только р-ром 16 М HNO_3 , обладают некоторой степенью кристалличности. Оксиды, получаемые из царсководочного раствора Sb, практически не кристалличны. При обработке Sb только р-ром 16 М HNO_3 описанным способом получен не ГПС, а Sb_2O_4 , который может быть представлен как $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$. При выпаривании же царсководочных растворов Sb образуется ГПС. Добавление при этом HNO_3 уменьшает гидратность получаемых оксидов, а большой избыток HNO_3 способствует переходу ГПС в сурьмянокислый антимонил.

3. На полученных оксидах проведены эксперименты по сорбции ионов Cs^+ и Sr^{2+} . Эффективность получаемых оксидов как сорбентов оказалась невысокой.

4. Характеристика оксидов, получаемых выпариванием царскородочного раствора Sb , как сорбентов Cs^+ почти на порядок лучше, чем при обработке Sb только р-ром 16 М HNO_3 . Однако получаемые оксиды склонны к пептизации: изначально прозрачные растворы после проведения экспериментов по сорбции через несколько дней заметно мутнеют. Это означает, что при использовании ГПС в качестве сорбента будет происходить загрязнение исходных растворов сурьмой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Girardi F., Sabbioni E. // J. Radioanal. Chem. 1968. Vol. 1. P. 169–178.
- 2 Abe M., Ito T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. Vol. 40. P. 1013; 1968. Vol. 41. P. 333–342; 1968. Vol. 41. P. 2366–2371.
- 3 Abe M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. Vol. 42. P. 2683–2685.
- 4 Abe M., Hayashi K. // Anal. Chem. 1980. Vol. 52. P. 524–527.
- 5 Новиков Б. Г., Матерова Е. А., Белинская Ф. А. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. С. 1566–1572.
- 6 Таушканов В. П., Похитонов Ю. А., Кузин И. А. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. С. 63–67, 470–473.
- 7 Белинская Ф. А., Милицина Э. А. // Усп. химии. 1980. Т. 49. С. 1904–1936.
- 8 Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1994. С. 262.
- 9 Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. С.-Пб.: Химия, 1995. С. 372.
- 10 Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2003. С. 414.
- 11 Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н., Цивадзе А. Ю. Неорганическая химия, Химия элементов, Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 2007. С. 361.
- 12 Gopalakrishnan P. S., Manohar N. // Cryst. Struct. Communication. 1975. Vol. 4. P. 203.
- 13 Bodenstein D., Clegg W., Jaeger G., Jones P. G., Rumpel H., Schwarzmann E., Sheldrick G. M. // Z. Naturforsch., Teil B. 1983. Vol. 38. P. 172.
- 14 Реми Г. Курс неорганической химии / Под ред. А. В. Новоселовой. т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 717.
- 15 Оствальд В. Основы неорганической химии. М.: Типо-лит. В. Рихтер, 1914. С. 683.
- 16 Лаури Т. М. Неорганическая химия. / Под ред. С. А. Вознесенского. т. 2. Л.: ОНТИ, 1935. С. 757–758.
- 17 Неницеску К. Общая химия. / Под ред. А. В. Аблова. М.: Мир, 1968. С. 453.
- 18 Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1994. С. 422, 430.