

УДК 546.865-31+543.573+543.442.3

ТЕРМОЛИЗ ГИДРАТА ПЕНТАОКСИДА СУРЬМЫ

© 2019 г. Л. Ю. Коваленко^{1, *}, Ф. А. Ярошенко¹, В. А. Бурмистров¹,
Т. Н. Исаева¹, Д. М. Галимов²¹Челябинский государственный университет, Россия, 454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129²Южноуральский государственный университет, Россия, 454080 Челябинск, пр. Ленина, 76

*e-mail: LKovalenko90@mail.ru

Поступила в редакцию 01.11.2018 г.

После доработки 18.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

С использованием комплекса экспериментальных методов: термогравиметрии, рентгеноструктурного анализа, пикнометрии, элементного микроанализа и масс-спектрометрии – исследован процесс термолитиза гидрата пентаоксида сурьмы (ГПОС) в интервале температур от 25 до 1000°C. Определены состав и структура образующихся фаз. Показано, что на первых стадиях термолитиза в интервале температур 24–500°C протекают процессы дегидратации и образуется безводный пентаоксид сурьмы Sb_2O_5 . Удаление кислорода и восстановление $Sb(V)$ до $Sb(III)$ происходят при температурах выше 500°C с образованием фаз Sb_6O_{13} и Sb_2O_4 . Установлено, что фазовые превращения ГПОС до температуры 700°C протекают в рамках структуры типа пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Анализ экспериментальных результатов позволил предложить модель заполнения атомами кристаллографических позиций структуры типа пирохлора для полученных фаз и определить температурные интервалы их образования.

Ключевые слова: оксиды сурьмы, полисурьмяная кислота, термический анализ, структура типа пирохлора, фазовые превращения, дегидратация

DOI: 10.1134/S0002337X19060083

ВВЕДЕНИЕ

Гидрат пентаоксида сурьмы (ГПОС) известен как хороший ионообменник [1, 2], протонный проводник [3–5], фотокатализатор [6]. Его отличительным свойством является радиационная устойчивость [2]. Он используется при извлечении ионов цезия и стронция из сточных вод [7, 8], при концентрировании и разделении щелочных металлов в различных средах [9]. Перспективным направлением является использование ГПОС в качестве неорганического компонента в гибридных мембранах [10–13], разрабатываемых для низкотемпературных топливных элементов [14, 15]. Оксиды сурьмы Sb_2O_3 и Sb_2O_4 , которые образуются в результате термолитиза ГПОС, также хорошо известны и используются в электронике при производстве катализаторов, сорбентов и медицинских препаратов [16, 17].

Процесс термолитиза ГПОС изучался рядом авторов. Согласно первым работам [18], термолитиз ГПОС протекает в 3 стадии. Сначала происходит дегидратация и образуется безводный пентаоксид сурьмы (20–400°C), который превращается на второй и третьей стадиях (от 400 до 900°C) в смешанный оксид $Sb(III)$ и $Sb(V)$ составов Sb_6O_{13} и

Sb_2O_4 . Процесс сопровождается удалением кислорода. При этом фазовые превращения в температурном интервале от 100 до 850°C протекают в рамках структуры типа пирохлора [19]. В [20, 21] также отмечается, что одной из промежуточных фаз, которые образуются при термолитизе ГПОС, является Sb_2O_5 .

В [2, 22–24] указывается, что в интервале температур 400–500°C могут существовать только фазы, содержащие протоны. Авторы [22, 24] исходят из того, что основной мотив структуры формируют SbO_6^- -октаэдры [25, 26], сочлененные вершинами, отрицательный заряд которых компенсируют протоны. Удаление при нагревании протонов в виде молекул воды разрушает кристаллическую структуру, нарушает условия локальной электронейтральности и способствует переходу части ионов сурьмы из $16c$ - в $16d$ -позиции структуры типа пирохлора.

Несмотря на существующие работы по термическому разложению ГПОС, данные различных авторов о температурных интервалах протекания процессов дегидратации и удаления кислорода, количестве стадий и составе образующихся фаз во многом противоречивы и нуждаются в уточне-

нии. Наибольший интерес представляет вопрос о возможности образования при термолитизе ГПОС безводного пентаоксида сурьмы Sb_2O_5 со структурой типа пирохлора [27].

Целью работы явилось исследование состава и структуры фаз, образующихся при термолитизе гидрата пентаоксида сурьмы, и определение температурных интервалов их устойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ГПОС был получен по известной методике [2] путем гидролиза в избытке воды предельно окисленной азотной кислотой трехлористой сурьмы.

Синтезированный ГПОС имел состав $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ (воздушно-сухой образец), где $2 < x \leq 4$, и представлял собой однородный белый порошок.

Образцы фаз (P_i -фазы) получали путем длительной прокалки ГПОС (24 ч) на воздухе при температурах: 150°C (P_1 -фаза), 320°C (P_3 -фаза), 480°C (P_4 -фаза), 700°C (P_5 -фаза), 920°C (фаза Sb_2O_4).

Образцы исследовали методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрией выделяющихся газов [28] на анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter в атмосфере аргона в интервале температур 24–1000°C. Для определения состава отходящих газов при разложении ГПОС изучали изменение состава газовой атмосферы камеры с ячейкой термического анализатора с помощью квадрупольного масс-спектрометра Netzsch QMS 403C Aeolos.

Структурные исследования фаз, полученных в результате термолитиза, выполнили на рентгеновском дифрактометре Rigaki ultima IV в диапазоне углов дифракции $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. По данным рентгеновских исследований методом Ритвельда с использованием программы PowderCell 2.4 для ГПОС и образующихся фаз было определено расположение атомов по правильной системе точек структуры типа пирохлора (пр. гр. $Fd3m$).

Элементный анализ образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7001F, регистрируя спектры характеристического рентгеновского излучения химических элементов с помощью рентгенфлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра Oxford X-max 80. При обработке результатов анализа определяли количество атомов сурьмы и кислорода в образцах ГПОС и P_i -фазах.

Спектры ИК-поглощения образцов, запрессованных в таблетку с KBr, регистрировали относительно базовой линии на воздухе на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне частот от 500 до 4000 cm^{-1} .

Для определения пикнометрической плотности образцов использовался пикнометр Ассурус 1330. Низкое давление пара создавали гелием. Анализ автоматически заканчивался после пяти успешных измерений с заданным стандартным отклонением ± 0.01 г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных термогравиметрии, процесс термолитиза ГПОС в температурном интервале 24–1000°C протекает в 6 стадий (рис. 1). При образовании фаз на кривых ТГ фиксируются плато, а на ДТГ наблюдаются максимумы при характеристических температурах 105°C (I стадия), 210°C (II стадия), 320°C (III стадия), 420°C (IV стадия), 550 и 600°C (V стадия), 860°C (VI стадия) (рис. 1).

На начальных стадиях термолитиза в интервале температур 24–500°C на кривых масс-спектрометрии фиксируются четыре максимума (рис. 1), которые можно отнести к удалению молекул воды (18 а. е. м.), а в интервале 500–1000°C – два максимума, относящиеся к удалению молекул кислорода (32 а. е. м.). Это свидетельствует о том, что удаление из системы молекул воды и кислорода при термолитизе ГПОС происходит в разных температурных интервалах. Характеристические температуры удаления молекул воды и кислорода по данным масс-спектрометрии совпадают с температурами максимумов на ДТГ-кривых (рис. 1). Это позволяет выделить отдельно стадии, на которых протекают процессы дегидратации и удаления кислорода. Однако ТГ-кривые при температурах 150–230, 500 и 650°C не имеют характерного плато, так как процессы термолитиза ГПОС накладываются друг на друга, из-за чего расчет состава фаз для характеристических температур 210, 550 и 600°C не проводился.

Стадийность термолитиза ГПОС может быть обусловлена наличием неэквивалентных протонных группировок: молекул воды, одиночных протонов и ионов оксония [29–31]. Это подтверждают данные ИК-спектрометрии (рис. 2).

В ИК-спектре ГПОС можно выделить широкую сложную полосу поглощения в области 3700–2700 cm^{-1} (рис. 2, спектр I), которую можно рассматривать как суммарное проявление валентных колебаний молекул воды и иона оксония. В области деформационных колебаний в спектре ГПОС фиксируются четыре полосы поглощения: при 1260, 1400, 1640 и 1700 cm^{-1} (рис. 2, спектр I). Сопоставляя частоты полос поглощения с литературными данными, можно заключить, что полосы поглощения при 1260 и 1400 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\delta(Sb(V)OH)$, полоса поглощения при 1640 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям молекул воды, а

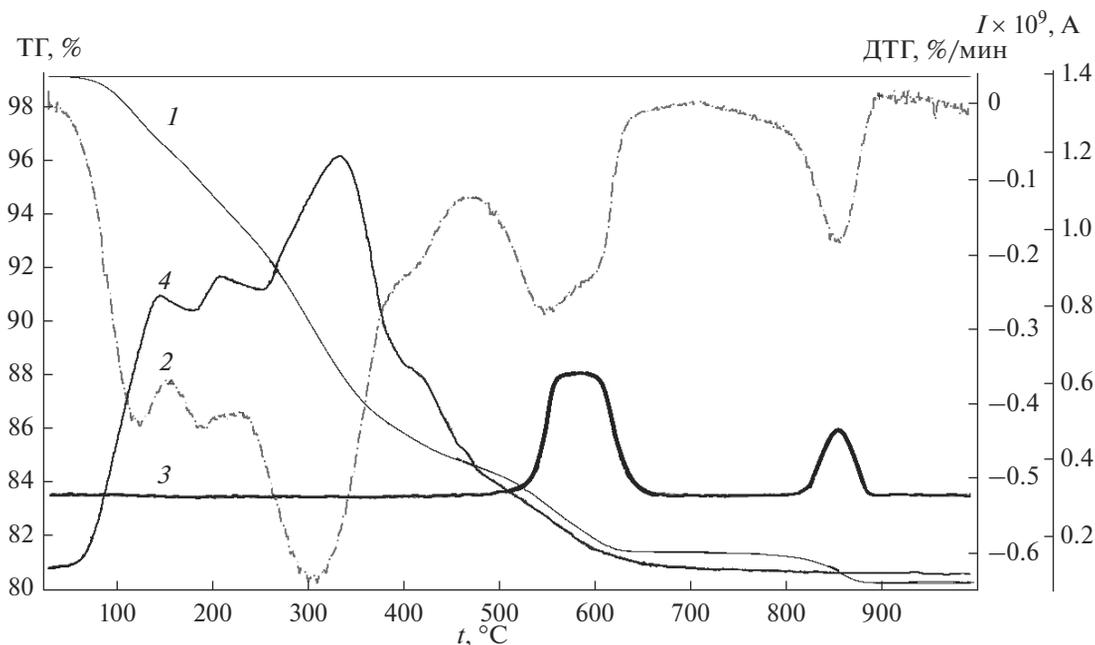


Рис. 1. Зависимости изменения массы ГПОС (1), скорости изменения массы (2), интенсивности линий молекул кислорода (3) и воды (4) от температуры.

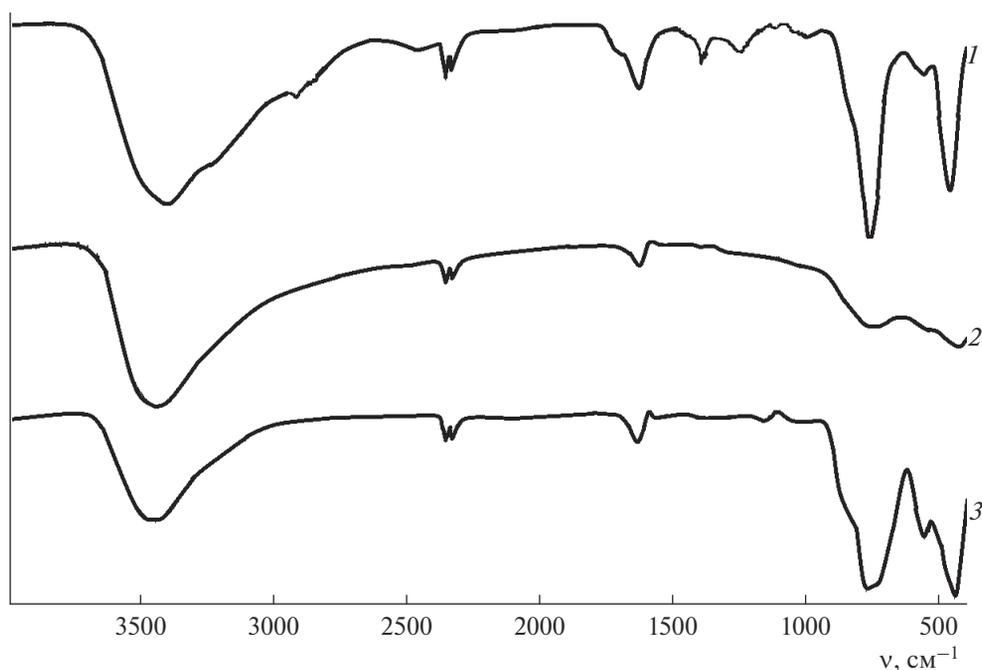


Рис. 2. ИК-спектры ГПОС (1) и P_T -фаз, полученных после прокаливания при 480 (2) и 700 °C (3).

полоса при 1700 см^{-1} — к деформационным колебаниям иона оксония [29, 32]. Полосы поглощения при 770 и 450 см^{-1} отвечают валентным колебаниям $\nu(\text{Sb(V)}-\text{O})$.

Прокалка ГПОС при температуре 480°C приводит к погашению полос поглощения при 1260 ,

1400 и 1700 см^{-1} (рис. 2, спектр 2), что свидетельствует об удалении при этой температуре гидроксильных групп и ионов оксония.

В спектре P_5 -фазы, полученной при 700°C , в области деформационных колебаний присутствует только линия поглощения при 1640 см^{-1} , отно-

Таблица 1. Рассчитанные согласно предложенной последовательности термолитза относительные изменения массы ГПОС $\Delta\mu_T$ и полученные экспериментально по данным ТГ $\Delta\mu_{TG}$, характеристические температуры t_{max} и температурные интервалы Δt образования фаз ГПОС на разных стадиях термолитза по данным термогравиметрии

Стадия	Реакция	$t_{max}, ^\circ C$	$\Delta t, ^\circ C$	$\Delta\mu_T, \%$	$\Delta\mu_{TG}, \%$
I–II	$(H_2O)Sb_2O_5(OH) \cdot H_2O \cdot 0.1H_2O \rightarrow Sb_2O_5(OH) \cdot H_3O + 1.1H_2O$	105 210	24–240	6.3	6.4
III	$Sb_2O_5(OH) \cdot H_3O \rightarrow Sb_2O_{4.5}(OH) + 1.5H_2O$	320	260–380	8.8	8.8
IV	$Sb_2O_{4.5}(OH) \rightarrow Sb_2O_5 + 0.5H_2O$	420	380–480	2.9	3.0
V	$Sb_2O_5 \rightarrow Sb_2O_{4.3(4)} + 0.33O_2$	570	520–680	3.5	3.4
VI	$Sb_2O_{4.3(4)} \rightarrow Sb_2O_4 + 0.17O_2$	860	820–930	1.8	1.8
ИТОГО			24–1000	23.3	23.4

Таблица 2. Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора и параметр элементарной ячейки

Фаза	Структурная формула	Распределение				$a, \text{Å}$	$R, \%$
		16d	16c	48f	8b		
ГПОС	$(H_2O)_8Sb_{16}O_{40}(OH)_8 \cdot 8H_2O$	8H ₃ O	16Sb ⁵⁺	40O ²⁻ , 8OH ⁻	8H ₂ O	10.358 ± 0.0005	9.88
P_1	$(H_2O)_8Sb_{16}O_{40}(OH)_8$	–	16Sb ⁵⁺	40O ²⁻ , 8OH ⁻	8H ₃ O	10.342 ± 0.0007	8.73
P_3	$Sb(V)_2Sb_{16}O_{40}(OH)_8O$	2Sb ⁵⁺	16Sb ⁵⁺	40O ²⁻ , 8OH ⁻	O ²⁻	10.080 ± 0.0008	7.56
P_4	$Sb(V)_4Sb_{16}O_{48}O_2$	4Sb ⁵⁺	16Sb ⁵⁺	48O ²⁻	2O ²⁻	10.286 ± 0.0006	5.87
P_5	$Sb(III)_8Sb_{16}O_{48}O_4$	8Sb ³⁺	16Sb ⁵⁺	48O ²⁻	4O ²⁻	10.301 ± 0.0003	3.24
–	Sb_2O_4	–	–	–	–	–	

сящаяся к молекулам адсорбированной воды (рис. 2, спектр 3). Таким образом, можно заключить, что ГПОС содержит молекулы воды, ионы оксония и гидроксильные группы, которые удаляются при нагревании до 480°C.

Полученные данные ИК-спектроскопии, термогравиметрии и масс-спектрометрии позволили предложить последовательность процессов термолитза, определить температурные интервалы стадий и рассчитать составы образующихся фаз (табл. 1). Расчеты проводили относительно конечного продукта термолитза ГПОС – α - и β -Sb₂O₄ [19].

На рентгенограммах исходного ГПОС и образцов, полученных при различных температурах (рис. 3), присутствует набор дифракционных максимумов, удовлетворительно идентифицирующийся в рамках кубической сингонии, а ана-

лиз законов погасания рефлексов свидетельствует о том, что данные образцы имеют структуру типа пирохлора (пр. гр. *Fd3m*).

Проведенный полнопрофильный рентгеновский анализ структуры ГПОС (рис. 3), а также P_i -фаз позволил предложить модель заполнения кристаллографических позиций структуры типа пирохлора (табл. 2), согласно которой ионы Sb(V) располагаются в 16c-позициях и с анионами кислорода и гидроксильными группами, занимающими 48f-позиции, образуют сурьянокислородные октаэдры. Ионы оксония и молекулы воды в ГПОС статистически располагаются в позициях 16d и 8b и могут образовывать диаквоводородные ионы (H₅O₂)⁺.

В P_3 - и P_4 -фазах часть ионов пятивалентной сурьмы занимает 16d-позиции (табл. 2). При бо-

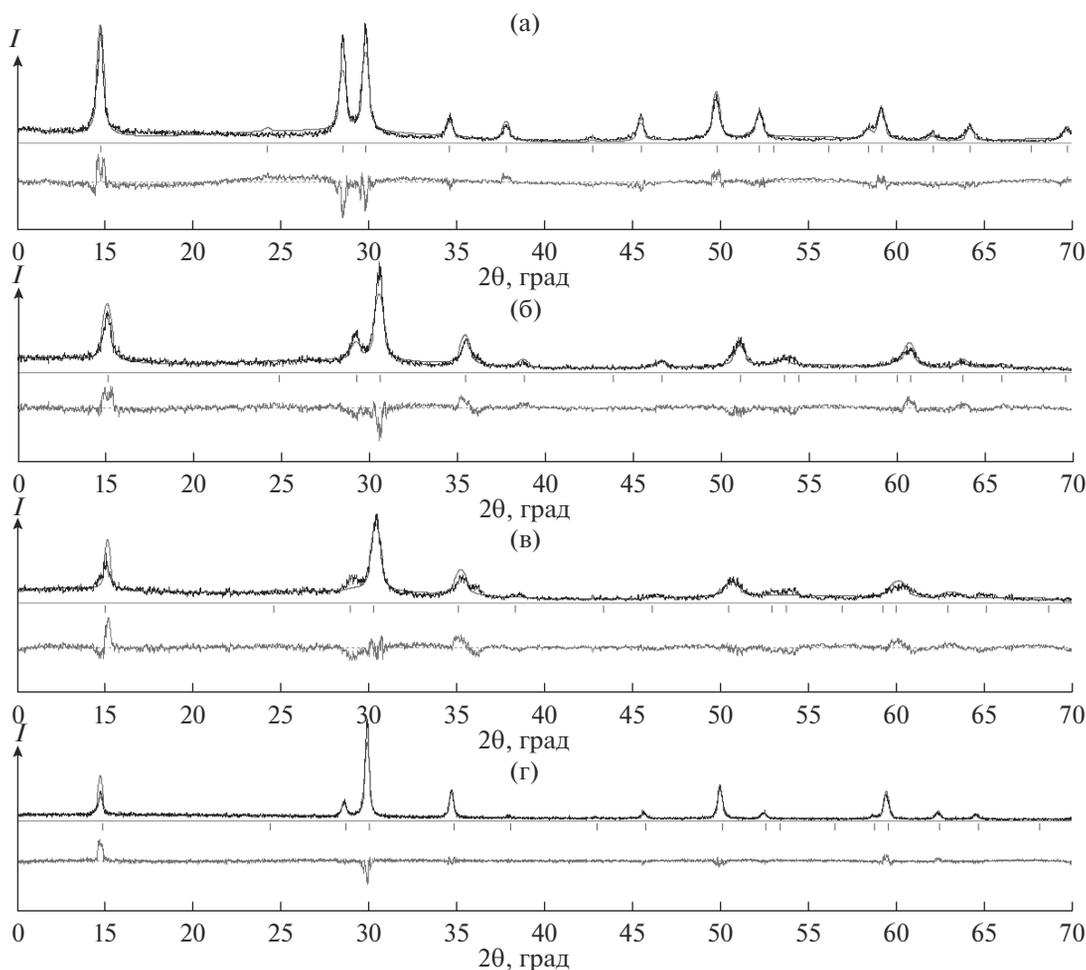


Рис. 3. Рентгенограммы ГПОС (I) и P_1 -фаз, полученных прокалкой ГПОС при 320 (2), 480 (3), 700°C (4), и теоретически рассчитанные рентгенограммы.

лее высоких температурах (выше 500°C) происходит частичное восстановление ионов $Sb(V)$ до $Sb(III)$ и они переходят из $16c$ - в $16d$ -позиции. Анионы кислорода при этом заполняют вакантные $8b$ -позиции (табл. 2).

На первой стадии термоллиза происходит деструкция диакваводородных ионов и удаление молекул воды из полостей ($16d$ - и $8b$ -позиции). Образуется P_1 -фаза, в которой в центре гексагональных полостей ($8b$ -позиции) располагаются ионы оксония (табл. 2). При дальнейшем нагревании (II и III стадии) происходит удаление ионов оксония в виде молекул воды. При этом протоны взаимодействуют с анионами кислорода, происходит разрушение октаэдров и часть ионов пятивалентной сурьмы переходит из $16c$ - в $16d$ -позиции (табл. 2). На четвертой стадии в виде молекул воды удаляются гидроксильные группы, разрушаются сурьяно-кислородные октаэдры и реализуются дальнейшие переходы ионов $Sb(V)$ из $16c$ - в $16d$ -позиции. При этом образуется без-

водный пентаоксид сурьмы Sb_2O_5 , имеющий структуру типа пирохлора (табл. 2). На пятой стадии начинается удаление кислорода, что свидетельствует о восстановлении части ионов $Sb(V)$ до $Sb(III)$, и образуется P_5 -фаза состава Sb_6O_{13} , описанная в литературе. Дальнейшее нагревание приводит к удалению кислорода, восстановлению $Sb(V)$ до $Sb(III)$ с образованием Sb_2O_4 .

Пикнометрическая плотность образцов монотонно увеличивается с ростом температуры прокалки ГПОС (рис. 4, кривая 1), что подтверждает заполнение $16d$ -позиций ионами сурьмы. Это приводит к увеличению соотношения Sb/O (рис. 4, кривая 2).

Удаление молекул воды из образца ГПОС и заполнение $16d$ -позиций ионами пятивалентной сурьмы с меньшим ионным радиусом сопровождается уменьшением параметра элементарной ячейки (табл. 2), а удаление гидроксильных групп и восстановление $Sb(V)$ до $Sb(III)$ — его возрастанием.

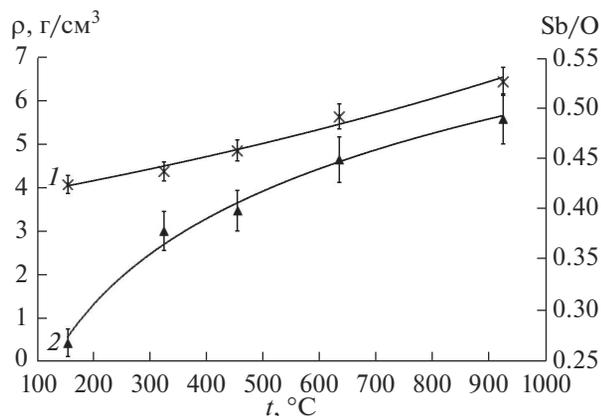
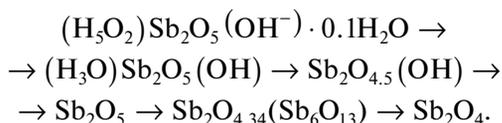


Рис. 4. Зависимости пикнометрической плотности образцов (1) и соотношения Sb/O по данным элементного анализа (2) от температуры прокаливания ГПОС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным данным, модель, описывающая последовательность фазовых превращений при термолитизе полисурьмяной кислоты, выглядит следующим образом:



Из приведенных результатов следует, что термолитиз ГПОС протекает в 6 стадий: на первых четырех стадиях в интервале температур 24–500°C протекают процессы дегидратации и образуется безводный пентаоксид сурьмы Sb_2O_5 , имеющий структуру типа пирохлора, на последующих двух стадиях, при температурах выше 500°C, происходит восстановление ионов пятивалентной сурьмы и ее переход из 16c- в 16d-позиции. При этом на начальных стадиях ионами, обеспечивающими сохранение электронейтральности, являются протоны, а на последующих стадиях – ионы пятивалентной и трехвалентной сурьмы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe M., Tsuji M., Kimura N. Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials – 31. Ion-exchange Behavior of Tervalent Metals and Rare Earth Elements on Crystalline Antimonic (V) Acid Cation Exchanger // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 130–134. doi 10.1246/bcsj.54.130

2. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 10. С. 1905–1936.
3. Ozawa Y., Miura N., Yamazoe N., Sieyama T. Proton Conduction in Antimonic Acid at Medium Temperatures in The Presence of Water Vapor // Chem. Lett. 1983. № 10. P. 1569–1572. doi 10.1246/cl.1983.1569
4. Chowdhry V., Barkley J.R., English A., Sleight E.I. New Inorganic Proton Conductors // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 7. P. 917–983. doi 10.1016/0025-5408(82)90013-7
5. Неустроев А.С., Захарьевич Д.А., Чернов В.М. Ядерная магнитная релаксация протонов в композитах “Полисурьмяная кислота–Фосфат” // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 7. С. 767–771. doi 10.7868/S0424857016070136
6. Chen J., Chen Z., Zhang X., Li X., Yu L., Li D. Antimony Oxide Hydrate ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as a Simple and High Efficient Photocatalyst for Oxidation of Benzene // Appl. Catal., B: Environmental. 2018. V. 210. P. 379–385. doi 10.1016/j.apcatb.2017.04.004
7. Moller T., Harjula R., Kelokaski P., Vaaramaa K., Karhu P., Lehto J. Titanium Antimonates in Various Ti : Sb Ratios: Ion Exchange Properties for Radionuclide Ions // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 535–541. doi 10.1039/B207028F
8. Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Sasidhar P., Murthy G.S. Ion Exchange Properties of Strontium on in Situ Precipitated Polyantimonic Acid in Amberlite XAD-7 // Sep. Purif. Technol. 2005. V. 44. P. 1–9. doi 10.1016/j.seppur.2004.03.016
9. Girardi F., Sabbioni E. Selective Removal of Radio-Sodium From Neutron-Activated Materials by Retention on Hydrated Antimony Pentoxide // J. Radioanal. Chem. 1968. V. 1. № 2. P. 169–178. doi 10.1007/BF02530237
10. Prikhno I.A., Ivanova K.A., Don G.M., Yaroslavtsev A.B. Hybrid Membranes Based on Short Side Chain Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes (Inion) and Heteropoly Acid Salts // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 6. P. 657–658. doi 10.1016/j.mencom.2018.11.033
11. Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. An Approach to Increase the Permselectivity and Mono-Valent Ion Selectivity of Cation-Exchange Membranes by Introduction of Amorphous Zirconium Phosphate Nanoparticles // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784. doi 10.1016/j.memsci.2018.06.024
12. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of Ion Exchange Membranes: A Review // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454. doi 10.1016/j.memsci.2018.03.051
13. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Перспективы практического использования гибридных мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3–16. doi 10.1134/S2218117216010089
14. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и средне-температурные протонпроводящие электролиты // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 241–251. doi 10.7868/S0002337X17030101
15. Пономарев А.Н., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.

- Синтез и исследование свойств полимерных нанокомпозитных ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 666–686. doi 10.7868/S0424857017060056
16. *Himamaheswara Rao V., Syam Prasada P., Venkateswara Raob P., Santos Luís F., Veeraiiah N.* Influence of Sb_2O_3 on Tellurite Based Glasses for Photonic Applications // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 898–905. doi 10.1016/j.jallcom.2016.06.256
 17. *Orosel D., Balog P., Liu H., Qian J., Jansen M.* Sb_2O_4 at High Pressures and High Temperatures // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 9. P. 2602–2607. doi 10.1016/j.jssc.2005.05.037
 18. *Simon A., Thaler E.* Beiträge zur Kenntnis von Oxyden. Zur Kenntnis der Oxyde des Antimons // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 1927. V. 162. № 1. P. 253–278. doi 10.1002/zaac.19271620125
 19. *Stewart D.J., Knop O., Ayasse C., Woodhams F.W.* Pyrochlores. VII. The Oxides of Antimony: an X-ray and Mössbauer Study // *Can. J. Chem.* 1972. V. 50. P. 690–700. doi 10.1139/v72-106
 20. *Молодцова В.В., Тарасова Д.В., Дзисько В.А., Каракчиев Л.Г., Оленькова И.П., Шкарин А.В.* Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе окислов сурьмы. II. Прокаленные окислы сурьмы // *Кинетика и катализ.* 1972. Т. 13. № 5. С. 1258–1268.
 21. *Abe M., Sudoh K.* Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials—XXIII: Ion-Exchange Equilibria of Transition Metals and Hydrogen Ions on Crystalline Antimonic(V) Acid // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980. V. 42. № 7. P. 1051–1055. doi 10.1016/0022-1902(80)80399-X
 22. *Клещев Д.Г.* Механизм фазовых превращений при термоллизе гидрата пентаоксида в интервале 470–730 К // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1987. Т. 23. № 7. С. 1173–1176.
 23. *Трофимов В.Г., Шейнкман А.И., Клещев Г.В.* О пятиокиси сурьмы в кристаллическом состоянии // *Журн. структур. химии.* 1973. Т. 14. № 2. С. 275–279.
 24. *Klestchov D., Burmistrov V., Sheinkman A., Pletnev R.* Composition and Structure of Phases Formed in The Process of Hydrated Antimony Pentoxide Thermolysis // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 94. № 2. P. 220–226. doi 10.1016/0022-4596(91)90186-L
 25. *Луницкая Ю.А., Калганов Д.А., Ключева М.В.* Образование соединений в системе $Ag_2O-Sb_2O_3-MoO_3$ при нагревании // *Неорганические материалы.* 2018. Т. 54. № 3. С. 252–256. doi 10.7868/S0002337X18030053
 26. *Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Гайтко О.М., Бреховских М.Н., Жидкова И.А., Максимов Ю.В.* Фторирование твердых растворов со структурой пирохлора $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$ // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53. № 9. С. 982–988. doi 10.7868/S0002337X17090123
 27. *Толчев А.В., Бурмистров В.А., Клещев Д.Г., Лопушан В.И.* Особенности термоллиза частично гидратированной кристаллической полисурьмяной кислоты в замкнутом объеме // *Неорганические материалы.* 2003. Т. 39. № 3. С. 342–345.
 28. *Посельская Ю.В., Белая Е.А., Жеребцов Д.А., Виктор В.В., Тихонов С.С., Рябков Ю.И., Ковалев И.Н., Винник Д.А.* Особенности термоллиза нанодисперсного бемита, полученного гидролизом изопропилата алюминия // *Неорганические материалы.* 2018. Т. 54. № 12. С. 1308–1314. doi 10.1134/S0002337X1812014X
 29. *Новиков Б.Г., Баличева Т.Г., Белинская Ф.А., Матерова Е.А.* Спектры инфракрасного поглощения кристаллического сурьмянокислого катионита // *Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. Физика Химия.* 1969. № 22. Вып. 4. С. 110–115.
 30. *Бурмистров В.А., Клещев Д.Г., Конев В.Н., Плетнев Р.Н.* Состояние протонов в гидрате пятиокиси сурьмы // *Докл. АН СССР.* 1981. Т. 261. № 2. С. 366–368.
 31. *Slade R.C.T., Hall G.P., Ramanan A., Prince E.* Structure and Proton Conduction in Pyrochlore-Type Antimonic Acid: a Neutron Diffraction Study // *Solid State Ionics.* 1996. V. 92. № 3–4. P. 171–181. doi 10.1016/S0167-2738(96)00497-3
 32. *Юхневич Г.В.* Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей // *Успехи химии.* 1963. Т. 32. № 11. С. 1397–1423.