

УДК 546.817'863'865'492:546.5

## АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ СПЛАВІВ ТА СПОЛУК

## ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Pb(Hg)-Sb-O

<sup>1</sup>Милян П.М., <sup>2</sup>Семрад О.О., <sup>3</sup>Студеняк Я.І., <sup>3</sup>Кун Г.В.<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ,  
88000, Ужгород, вул.Підгірна,46<sup>2</sup>Закарпатський угорський інститут ім.Ференца Ракоці II,  
90200, Берегово, бульвар Ілеш Дьюлі,1<sup>3</sup>Ужгородський національний університет,  
88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

Основною і актуальною проблемою матеріалознавства є пошук нових цінних матеріалів, які знаходять своє широке практичне використання в різних галузях промисловості. Серед таких матеріалів в останні роки в авангарді перебувають складні оксиди.

В літературі [1-16] існують відомості про тернарні оксиди в потрійних системах Pb(Hg)-Sb-O. Вони знайшли своє застосування в якості робочих діелектричних елементів для різних пристроїв та приладів, а також відкрили перспективи їх використання в якості теплових фільтрів.

Метою даної роботи було проведення аналізу хімічного складу сплавів та сполук потрійних систем Pb(Hg)-Sb-O.

Для встановлення точного складу досліджуваних речовин був проведений кількісний хімічний аналіз на такі елементи як Плюмбум, Меркурій, Стибій та Оксиген.

*Методика визначення Плюмбуму [17].*

Для приготування стандартного розчину подрібнену у тонку стружку наважку плюмбуму в кількості ~1,0 г розчиняли в 20 мл розведеної HNO<sub>3</sub> (1:1). Розчин випарювали до 2-3 мл, доливали 15 мл концентрованої HCl і знову випарювали до 2-3 мл. Випарювання розчину з соляною кислотою повторювали ще 2 рази. До отриманого розчину хлориду плюмбуму доливали 250 мл розведеної соляної кислоти (1:1). Якщо при цьому виділялися кристали

хлориду плюмбуму, їх розчиняли шляхом нагрівання. Розчин переводили в мірну колбу ємністю 1 л, доливали ще 250 мл розведеної соляної кислоти (1:1), охолоджували та розбавляли водою до мітки. 1 мл розчину відповідає 1 мг Pb [18].

Наважку зразка 0,1 г розчиняли при нагріванні в 20 мл суміші HCl+HNO<sub>3</sub> (3:1), кількісно переносили в мірну колбу на 500 мл і доливали до мітки розчином HCl (1:2). 10 мл утвореного розчину переносили в мірну колбу на 100 мл і доводили до мітки дистильованою водою. Одержаний розчин фотометрували на ААС-1 в полум'ї "пропан-бутан-повітря" при λ = 217,0 нм. Вміст плюмбуму знаходили по калібровочному графіку, який виражається формулою:

$$\% Pb = \frac{x \cdot V_k \cdot 10^{-4}}{q \cdot V_{ал.}}, \quad (1)$$

де  $x$  – кількість плюмбуму, знайдена по калібрувальному графіку, мкг;

$V_k$  – об'єм колби, мл;

$V_{ал.}$  – об'єм аліквоти, мл;

$q$  – наважка зразка досліджуваної речовини, г.

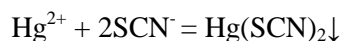
*Методика визначення Меркурію та Стибію.*

Пробопідготовка. Наважку зразка 0,3-0,5 г переносили в термостійку конічну колбу на 250 мл, вносили 0,5-1,0 г елементарної сірки та 30-50 мл концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, закривали лійкою і нагрівали до

повного розчинення зразка та сірки. Одержаний розчин охолоджували, обережно розводили дистильованою водою при охолодженні і кількісно переносили в мірну колбу на 100-200 мл. Після цього доводили до мітки дистильованою водою. В одержаному розчині визначали ртуть та стибій [18].

Ртуть визначали по методу Фольгарда [19]. Аліквоту 50-100 мл переносили в конічну колбу, доливали розчин  $\text{KMnO}_4$  до слабо рожевого забарвлення. Суміш нагрівали, добавляли знову розчин  $\text{KMnO}_4$  та 5%-ний розчин солі Мора до зникнення рожевого забарвлення. Розчин охолоджували, доливали 1 мл 1М насиченого розчину залізо-амонієвих галунів та титрували 0,02500-0,1000 Н розчином  $\text{NH}_4\text{SCN}$  до появи жовто-червоного забарвлення роданідного комплексу феруму (III).

Хімізм процесу можна представити у вигляді:



Вміст ртуті в пробі розраховували по формулі:

$$\% \text{Hg} = \frac{N_{\text{SCN}^-} \cdot V_{\text{SCN}^-} \cdot E_{\text{Hg}}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{ал.}}}, \quad (2)$$

де  $N_{\text{SCN}^-}$  – молярна концентрація еквівалента роданіду амонію, моль/л;

$V_{\text{SCN}^-}$  – об'єм розчину роданіду амонію, витраченого на титрування, мл;

$E_{\text{Hg}}$  – еквівалент ртуті ( $E = \frac{\text{Ar}(\text{Hg})}{2}$ );

$q$  – наважка зразка досліджуваної речовини, г;

$V_{\kappa}$  – загальний об'єм розчину досліджуваного зразка, мл;

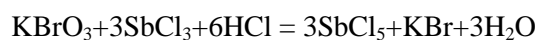
$V_{\text{ал.}}$  – об'єм розчину, взятий для аналізу, мл.

Стибій визначали броматометричним методом [20, 21]. Аліквоту 50-100 мл розчину переносили в конічну колбу на 250 мл, доливали 10-15 мл концентрованої  $\text{HCl}$  і нагрівали до розчинення осаду, який утворюється при додаванні  $\text{HCl}$ . В гарячий розчин при температурі 343-353 К добавляли 2-3 краплі 0,1%-ного метилоранжу та повільно титрували розчином  $\text{KBrO}_3$  до

зникнення забарвлення (за час титрування спостерігаємо зникнення забарвлення розчину індикатора).

Для визначення стибію 1,3708 г бромату калію розчиняли у воді та доводили в мірній колбі об'єм до 1 л водою. 1 мл такого розчину відповідає 3 мг стибію. Концентрацію розчину перевіряли титруванням стандартного розчину стибію, приготовленого розчиненням металічного стибію [22]. Розчин  $\text{KBrO}_3$  брали з титром  $T_{\text{KBrO}_3/\text{Sb}} = 0,003000$  г/мл.

Хімізм процесу виражається у вигляді рівняння реакції:



Вміст стибію в пробі розраховували по формулі:

$$\% \text{Sb} = \frac{V_{\text{KBrO}_3} \cdot N_{\text{KBrO}_3} \cdot E_{\text{Sb}}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{ал.}}}, \quad (3)$$

де  $V_{\text{KBrO}_3}$  – об'єм розчину  $\text{KBrO}_3$ , витраченого на титрування, мл;

$N_{\text{KBrO}_3}$  – молярна концентрація еквівалента бромату калію, моль/л;

$E_{\text{Sb}}$  – еквівалент стибію ( $E_{\text{Sb}} = \frac{\text{Ar}(\text{Sb})}{3}$ );

$q$  – наважка зразка досліджуваної речовини, г;

$V_{\kappa}$  – загальний об'єм розчину досліджуваного зразка, мл;

$V_{\text{ал.}}$  – об'єм розчину, взятий для аналізу, мл.

#### Методика визначення Оксигену

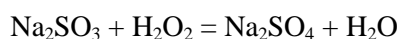
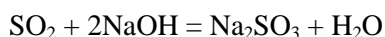
Пробопідготовка. Наважку зразка 0,3-0,5 г змішували з рівною кількістю сірки в фарфоровій лодочці і завантажували в кварцову трубку, через яку пропускали потік азоту, очищеного від кисню та парів води. Повільно нагрівали до температури 673-773 К, а відвідні гази ( $\text{SO}_2$ ) поглинали титрованим розчином  $\text{NaOH}$ .

Твердий залишок розчиняли в конічній колбі на 250 мл, яка була закрита лійкою, з 30-50 мл концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагріванні. Після повного розчинення сульфідів ртуть, стибій, плюмбум та

елементарної сірки розчин кількісно переносили в мірну колбу на 100-200 мл. Після охолодження розчин доводили до мітки дистильованою водою [18].

Після поглинання  $\text{SO}_2$  0,1000 Н розчином  $\text{NaOH}$  останній кількісно переносили в конічну колбу, доливали 0,5 мл 30%-ного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і через 5 хвилин залишок  $\text{NaOH}$  відтитрували 0,1000 Н розчином  $\text{HCl}$  в присутності фенолфталеїну.

Хімізм реакцій можна представити у вигляді:



Вміст кисню в пробі розраховували по формулі:

$$\% \text{O} = \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot E_{\text{O}}}{10 \cdot q}, \quad (4)$$

де  $N_{\text{NaOH}}$  – молярна концентрація еквівалента їдкого натру, моль/л;

$V_{\text{NaOH}}$  – об'єм робочого розчину їдкого натру, мл;

$N_{\text{HCl}}$  – молярна концентрація еквівалента соляної кислоти, витраченої на титрування, моль/л;

$V_{\text{HCl}}$  – об'єм розчину соляної кислоти, витраченої на титрування, мл;

$E_{\text{O}}$  – еквівалент кисню ( $E_{\text{O}}=16$ );

$q$  – наважка зразка досліджуваної речовини, г.

В процесі хімічного аналізу сплавів в цих системах отримали результати, які представлені в табл.

**Таблиця.** Результати хімічного аналізу сполук в системах  $\text{Pb}(\text{Hg})\text{-Sb-O}$

Вихідний стехіометричний склад	$\text{Pb}(\text{Hg})$ , ваг. %		$\text{Sb}$ , ваг. %		$\text{O}$ , ваг. %		Знайдена формула
	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	
$\text{PbSb}_2\text{O}_4$	40,3	40,1	47,3	47,4	12,4	12,5	$\text{Pb}_{1,00}\text{Sb}_{2,00}\text{O}_{4,02}$
$\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$	63,6	63,7	24,9	24,7	11,5	11,6	$\text{Pb}_{3,00}\text{Sb}_{1,98}\text{O}_{7,08}$
$\text{PbSb}_2\text{O}_5$	39,0	38,9	45,9	46,1	15,1	15,0	$\text{Pb}_{1,00}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{4,98}$
$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -пірохлор	53,8	54,9	31,6	31,0	14,6	14,1	$\text{Pb}_{2,04}\text{Sb}_{1,96}\text{O}_{6,78}$
$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -веберит	53,8	53,7	31,6	31,6	14,6	14,7	$\text{Pb}_{2,00}\text{Sb}_{2,00}\text{O}_{7,07}$
$\text{PbSb}_2\text{O}_6$	37,9	37,1	44,5	44,7	17,6	18,2	$\text{Pb}_{0,98}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{6,22}$
$\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	54,2	52,9	32,9	34,4	12,9	12,7	$\text{Hg}_{2,00}\text{Sb}_{2,00}\text{O}_{6,00}$

Як видно із цієї табл. спостерігаються невеликі відхилення від стехіометрії одержаних сполук. Ці незначні розбіжності можна пояснити сублімацією частини  $\text{Pb}(\text{Hg})\text{O}$  при синтезі, а також взаємодією вихідних речовин з контейнером.

Заданий хімічний склад  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  після синтезу змінюється досить суттєво. Одержаний продукт має склад  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ , що показує значний дефіцит кисню. В кристалічній решітці сполуки  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  утворено велику кількість вакансій Оксигену, що не впливає на її стабільність.

Таким чином, для встановлення точного складу досліджуваних речовин кількісний хімічний аналіз на такі елементи як Меркурій, Стийбій та Оксиген проводили титриметричними методами, а саме: Меркурій визначали по методу Фольгарда, Стийбій – броматометрично, а Оксиген – кислотно-основним титруванням після його відгонки у вигляді  $\text{SO}_2$ . Що стосується Плюмбуму, то його визначення проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Похибка результатів титриметричних методів складає 0,1-0,3 %, атомно-абсорбційного – до 3 %.

## Література

1. Milyán Péter, Szemrád Emil. A Pb(Hg)-Sb-O rendszerek fazisegyen-sulyai es háromkomponensu fazisaik strukturmodelljei //A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei Tudományos Testülete. Tudományos ülésének előadás- összefoglalói. Nyíregyháza, 2001, szeptember 29, s.33.
2. Milyan P.M., Semrad E.E., Kun S.V. Physico-chemical interaction in the Pb-Sb-O system //Abstr. 6<sup>th</sup> Int. School-Confer. "Phase Diagrams in Materials Science (PDMS VI-2001)", 14<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> October 2001, Kyiv, Ukraine, p.210.
3. Милян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Характер фізико-хімічної взаємодії, одержання та властивості сполук системи PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2001.-Вип.6.-С.128-133.
4. Милян П.М., Семрад О.О. Фазові рівноваги в системі HgO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Фізика і хімія твердого тіла.-2001.-Т.2, №1.-С.95-98.
5. Милян П.М., Семрад Е.Е., Кун С.В. Комплексное исследование системы PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Матер. міжн. наук.-практ. конф. "Динаміка наукових досліджень", 28 жовтня - 4 листопада 2002 р., Дніпропетровськ - Дніпродзержинськ - Харків, с.35-36.
6. Милян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Фазові рівноваги в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2002.-Вип.7.-С.15-18.
7. Милян П.М., Семрад О.О., Кун Г.В. Складні оксиди, що формуються в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> //Матер. міжн. наук.-практ. конф. "Наука і освіта'2003", 20-24 січня 2003 р., Дніпропетровськ - Львів, с.40-41
8. Milyan P.M., Semrad E.E. Synthesis and physico-chemical studies of coordination compound Hg<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> //Тез. докл. XXI Межд. Чугаевской конф. по координац. химии, 10-13 июня 2003 г., Киев, с.171-172.
9. Милян П.М. Особенности образования тернарного соединения диантимоната ртурия //Тез. докл. IV Всеросс. конф. молодых ученых "Современные проблемы теор. и эксп. химии", 23-25 июня 2003 г., Саратов, с.29
10. Milyan P.M., Semrad E.E. Dielectric materials in Pb-Sb-O system //Abstr. BPU-5: Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, 25-29 August 2003, Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro, p.149.
11. Милян П.М., Семрад О.О. Аналіз фазоутворення та властивостей сполук, що формуються в системах Pb(Hg)-Sb-O //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2003.-Вип.9.-С.61-66.
12. Милян П.М., Семрад О.О. Дослідження фізико-хімічних властивостей сполук, що утворюються в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //Науковий вісник Волинського держуніверситету ім. Лесі Українки. Розділ II "Хімнауки"-2003, №11.-С.58-62.
13. Милян П.М., Семрад Е.Е., Кун А.В. Фазовые равновесия в тройных системах Pb(Hg)-Sb-O //Мат. II Всеросс. конф. "Физ.-хим. проц. в конд. сост. и на межф. гран. (ФАГРАН-2004)", 10-15 ноября 2004 г., Воронеж, с.425-426.
14. P.Milyan, O.Semrad. Preparation and Properties of Compounds of the PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System //J. of Inorg. Chem.-2005.-Vol.50, №10.-P.1599-1604.
15. Милян П.М., Семрад Е.Е. Получение и свойства соединений системы PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> //ЖНХ.-2005.-Т.50, №10.-С.1711-1716.
16. Milyan P., Semrad O., Sidey V., Solomon A. The crystal structure and some properties of Hg<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> //Abstr. IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IX-IMC), Lviv, Ukraine, September 20-24, 2005, p.66.
17. Полянский Н.Г. Свинец.-М.: Наука, 1986.-357 с.
18. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. /Под ред. А.И.Бусева и Н.В.Трофимова.-М.: Химия, 1984.- 432 с.
19. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути.-М.: Наука, 1974.- 228 с.
20. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.2.- М.: Химия, 1970.- 456 с.
21. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы.- М.: Наука, 1978.- 222 с.
22. Коростелев С.С. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.-М.: Изд-во АН СССР, 1962.- 312 с.

**CHEMICAL ANALYSIS OF THE ALLOYS AND COMPOUNDS  
OF THE TERNARY SYSTEMS Pb(Hg)-Sb-O  
Milyan P.M., Semrad E.E., Studenyak Ya.I., Kun A.V.**

In the present work, the chemical analysis of the alloys and compounds of the ternary systems Pb(Hg)-Sb-O has been carried out. Mercury, Antimony and Oxygen was determined by the titrimetric methods, Mercury by the Volgard-method, Antimony by the bromatometry, and Oxygen by the acid-base titration. Lead has been determined using the atomic-absorption spectroscopy.