

УДК 546.47'863'865:546.5

МІНЕРАЛИ ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В СИСТЕМІ Zn-Sb-O

*Милян П.М., **Кун Г.В., ***Семрад О.О.

**Ужгородський національний університет,

*НДІ фізики і хімії твердого тіла

88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

***Закарпатський угорський інститут ім.Ференца Ракоці II,

90200, Берегово, бульвар Ілlesh Дьюли,1

Переважає більшість речовин та матеріалів, що знаходять широке використання в народному господарстві, відносяться до твердих тіл, властивості яких суттєво залежать від колективної взаємодії атомів, іонів та молекул, що входять до їх складу. Вивченням властивостей таких речовин та особливостей їх поведінки займається безпосередньо хімія твердого тіла – наука, яка нерозривно зв'язана з сучасною технологією матеріалів [1].

Останнім часом хімія твердого тіла досягла, можна сказати, фантастичних результатів (наприклад, у галузі розробки високоселективних каталізаторів, жаростійких антикорозійних покриттів, розробки методів синтезу оксидних матеріалів з високотемпературною надпровідністю, одержання монокристалів, складних функціональних матеріалів тощо).

В системі Zn-Sb-O були знайдені сполуки $ZnSb_2O_4$, $ZnSb_2O_6$, $Zn_4Sb_2O_9$ та $Zn_7Sb_2O_{11}$ [2-8].

В системі Zn-Sb-O окрім вищеназваних сполук, існують також мінерали на основі цих елементів. До них належать: цинкіт (загальна формула ZnO), валентиніт та сенармонтит (Sb_2O_3), ордон'езит ($ZnSb_2O_6$) [9-11].

Мінерал цинкіт відносять до групи бромелліту (структура типу вюртциту). В місцях S структури вюртциту знаходяться атоми O, які складають щільну гекса-

гональну укладку, половину тетраедричних порожнин якої займають атоми Zn (рис.1). Атоми цинку розташовані по вершинах гексагональної призми, в центрах базисних граней та в центрах трьох (з шести) тригональних призм гексагональної елементарної комірки; атоми O знаходяться в тих же трьох тригональних призмах та на усіх вертикальних ребрах примітивних паралелепіпедів, їх відстані від найближчих чотирьох атомів цинку однакові. Обидві системи положень атомів металів та кисню еквівалентні.

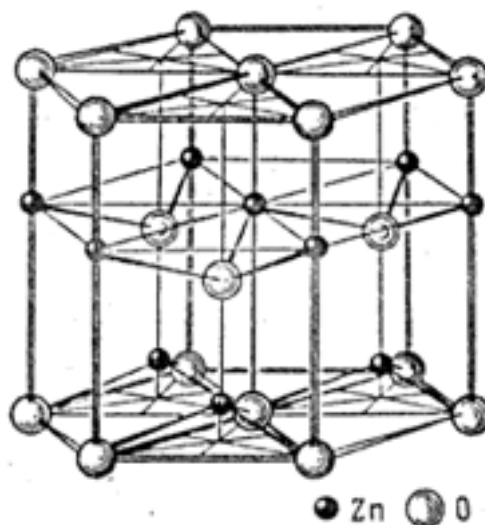


Рис.1. Структура цинкіту

Цинкіт (*Zinkite*) - мінерал гексагональної сингонії, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $a=3,249$, $c=5,205 \text{ \AA}$; $a : c = 1 : 1,602$; $Z=2$.

Ізоструктурний з бромеллітом (BeO); відстані $Zn - O = 2,04$ (3 відстані) та $1,94 \text{ \AA}$ (одна).

Кристали рідкісні, мають геміморфний розвиток (рис.2), часто дуже сильно розвинений базопінакоїд, грані корродовані.

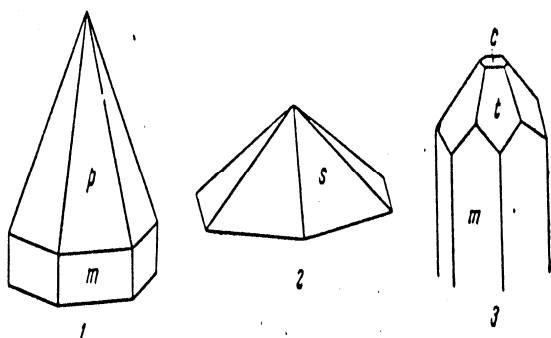


Рис.2. Кристали цинкіту

Крихкий. Твердість 4-5; питома вага 5,64 - 5,68 (розрахована $5,678 \text{ г/см}^3$). Мікротвердість 234 кГ/мм^2 . Колір оранжево-жовтий до темно-червоного та бурочервоного (червонуватий відтінок залежить від домішок мангану), інколи жовтий. Штучні кристали безколірні до жовтих, рідше оранжево-червоні або червоні. Блиск напівалмазний до металічного. В тонких уламках прозорий або просвічує по краях. Сукупні агрегати цинкіту при нагріванні до $60 - 70^\circ\text{C}$ світяться жовтувато-зеленим кольором.

Діамагнітний. Володіє детекторними властивостями. Електропровідність за напрямком вертикальної осі менша, ніж в перпендикулярному напрямку. Питомий електричний опір цинкіту $28 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Слабо анізотропний, характерні внутрішні рефлекси: в товстих пластинках червоні, в тонких – жовтувато-білі.

Теоретичний склад: $ZnO - 100$ ($Zn - 80,34$). Містить домішки MnO (до 9%), рідше Fe .

Розчинний в кислотах. Цинкіт, який утворився в газовідводах доменних печей, реагує із слабким закипінням на HCl , HNO_3 , H_2SO_4 (конц.). При цьому утворювався

білий наліт, від KOH – бурий наліт, від $FeCl_3$ – жовта пляма; $HgCl_2$ не діє. При прокалюванні у відновлювальному полум'ї дає жовтий наліт оксиду цинку (по охолодженні – білий), який після змочування розчином нітрату кобальта та прокалювання в окиснювальному полум'ї стає зеленим (ринманова зелень).

Температура плавлення ZnO $1975 \pm 25^\circ\text{C}$; зменшується при наявності домішки Mn або Fe . Коефіцієнт лінійного розширення при 40°C $316 \cdot 10^{-8}$ паралельний осі c , $539 \cdot 10^{-8}$ перпендикулярний c . Молярна теплоємність $40,308 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$; теплота утворення – $348,482 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; вільна енергія утворення $-318,649 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; ентропія $43,995 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$.

Порівняно рідкісний мінерал. Утворюється в плавильних печах при окисненні цинку киснем повітря. Крупні кристали були отримані у автоклаві в гідротермальних умовах при температурі вище 350°C при дослідженні систем $NaOH - H_2O - ZnO$ та $H_2O - ZnO$.

Фізико-хімічні властивості мінералів *валентиніту* та *сенармонтиту* були описані раніше в роботі [12].

Мінерал ордон'єзит відносять до групи ордон'єзиту (структура типу рутилу). Структура мінералів цієї групи, як і структура тапіоліту – $Fe(Ta,Nb)_2O_6$ ($a=4,75$; $c=9,2 \text{ \AA}$; питома вага $> 7,3$), трирутилового типу (c в три рази більше, ніж у рутилу). Атоми Sb , як і атоми Zn , знаходяться в центрах кисневих октаєдрів, які з'єднані в ряди таким чином, що вздовж осі c два SbO_6 -октаєдри чергуються з одним ZnO_6 -октаєдром (рис.3,а). Октаєдри зв'язані між собою загальними ребрами та вершинами, утворюючи прямі колонки (рис.3,б).

Трирутилова структура проявляється не завжди. Було висказано передбачення, що в розглянутих мінералів першопочатково структура була монорутиловою з атомами різної валентності на місцях, які зайняті атомами Ti в кристалічній ґратці рутилу, а потім внаслідок мозаїчної перебудови вона стала трирутиловою.

Ордон'єзит (*Ordoñezite*) – мінерал тетрагональної сингонії, пр. гр. $P4_2/mnm$, $a=4,67$, $c=9,24 \text{ \AA}$; $a : c = 1 : 1,979$ у мінерала; $a=4,67$, $c=9,26 \text{ \AA}$ в штучного $ZnSb_2O_6$; $Z=2$.

Структура трикутного типу. Ізо-структурний з бістрьомітом, трипугітом, тапіолітом ($MgSb_2(O,OH)_6$, $FeSb_2O_6$,

$Fe(Ta,Nb)_2O_6$ відповідно). Відстані $Zn - O = 2,01$ та $2,03 \text{ \AA}$; $Sb - O = 2,00$ та $1,98 \text{ \AA}$; $O - O = 2,54, 2,79$ та $3,04 \text{ \AA}$.

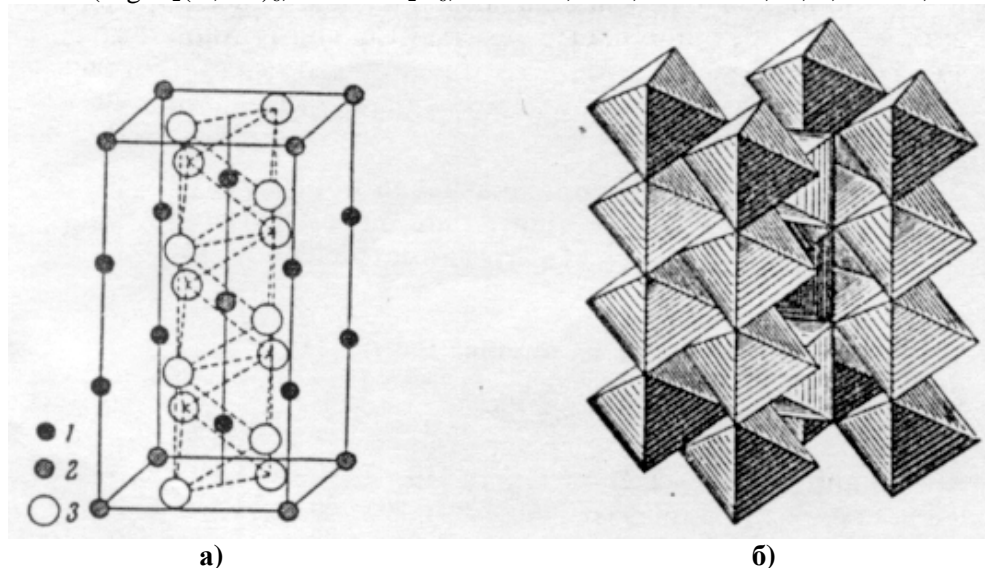


Рис.3. Структура ордон'езиту
1 – Sb; 2 – Zn; 3 – O

Кристали дипірамідального вигляду. Часто зустрічаються двійники по (103), аналогічні тим, які спостерігаються в тапіоліту (рис.4).

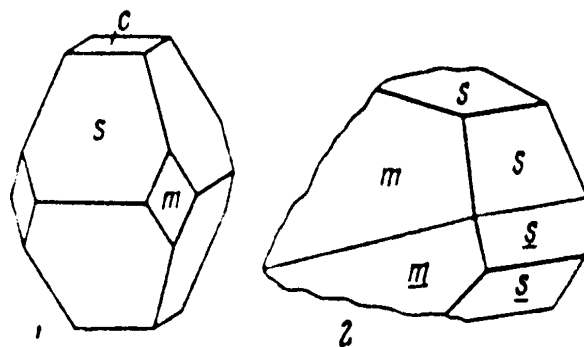


Рис.4. Кристали ордон'езиту

Спайність відсутня. Твердість 6,5. Питома вага 6,632 (розрахована 6,657 для мінералу, 6,75 g/cm^3 для штучного $ZnSb_2O_6$). Колір від світло- до темно-коричневого, також безколірний, сіруватий, темний оливково-жовтий, жовтувато-оливковий до темно-оливкового. Блиск алмазний. Прозорий.

Інфрачервоний спектр штучного $ZnSb_2O_6$ характеризується смугами поглинання (в cm^{-1}): 790,6 (середньої інтенсивності), 699,3 (сильна), 632,9 (середня), 589,9 (сильна), 540,5 (середня), 496,95 (середня).

Теоретичний склад: $ZnO - 20,10$; $Sb_2O_5 - 79,90$. Спектроскопічно визначені: Al, Si, Mg, Sn, Fe, Na, Cu, Ca, Mn, Li, Zn, Ti.

В кислотах не розчиняється, в розчин може бути переведений після сплавлення з пероксидом натрію.

Штучний $ZnSb_2O_6$ отриманий у вигляді тонкого білого порошка після прогрівання при температурі біля $900^\circ C$ протягом 40 год добре змішаної суміші оксиду цинку та оксиду стибію (III), які взяті у стехіометричному співвідношенні.

Таким чином, в даній роботі було показано, що в системі $Zn-Sb-O$, окрім виявлених сполук $ZnSb_2O_4$, $ZnSb_2O_6$, $Zn_4Sb_2O_9$ та $Zn_7Sb_2O_{11}$, існують мінерали на основі цих елементів: цинкіт (ZnO), валентиніт та сенармонтит (Sb_2O_3), ордон'езит ($ZnSb_2O_6$). Розглянуто кристалічну структуру та деякі фізико-хімічні властивості вказаних мінералів.

Література

1. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. У двох частинах. - Частина I.- Ужгород: Вид-во Ужгородського державного університету, 2000. - 210 с.
2. Clark G.L., Reynolds D.A. The crystal structure of zinc meta-antimonate $Zn(SbO_3)_2$ //Z. Krist.-1938.-Bd.98.-S.185-190.
3. Byström A., Hök B., Mason B. The Crystal Structure of Zinc Metantimonate and Similar Compound //Ark. kemi miner. geol.-1941.-Bd.15B, №4.-S.1-8.
4. Stähl S. The Crystal Structure of $ZnSb_2O_4$ and Isomorphous Compounds //Ark. kemi miner. geol.-1943.-Bd.17B, №5.-S.1-7.
5. Dulac J., Durif A. Etude de deux antimoniates spinelles //Compt. rend. Acad. sci.-1960.-Vol.251.-P.747-749.
6. Sainkar S.R., Badrinarayanan S., Sinha A.P.B., Date S.K. X-Ray photoelectron spectroscopic studied on $ZnO - Sb_2O_3$ varistors //Appl. Phys. Lett.-1981.-Vol.39, №1.-P.65-66.
7. Puebla E.G., Rios E.G., Mouge A., Rasines I. Crystal Growth and Structure of Diantimony (III) Zinc Oxide //Acta Crystallographica B.-1982.-Vol.38, №7.-P.2020-2022.
8. Gavarrı J.R. Evolution structurale d'oxydes isomorphes MeX_2O_4 : Relation entre dilation, vibrations et rigidite //J. Sol. State. Chem.-1982.-Vol.43.-P.12-28.
9. Минералы. Справочник под ред. Чухрова Ф.В. - М.: Наука, 1967. - Т.2, №3.- 676 с.
10. Минералогические таблицы. Справочник под ред. Семенова Е.И.- М.: Недра, 1981.-399 с.
11. Минералогическая энциклопедия. Пер. с англ.- Л.: Недра, 1985.-512 с.
12. Милян П.М., Семрад О.О. Мінерали та їх синтетичні аналоги в системах $Pb(Hg)-Sb-O$ //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2003.-Вип.10.-С.88-93.

MINERALS AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES IN THE $Zn-Sb-O$ SYSTEMS

Milyan P.M., Kun G.V., Semrad E.E.

In the present work, it was shown that the systems $Zn - Sb - O$ are characterized by presence of not only ternary compounds ($ZnSb_2O_4$, $ZnSb_2O_6$, $Zn_4Sb_2O_9$, $Zn_7Sb_2O_{12}$) found by us but also by presence of binary and ternary minerals. Some physico - chemical properties and crystals structures of the minerals have been outlined and discussed.