

УДК 546.817'863'865'492:546.5

МІНЕРАЛИ ТА ЇХ СИНТЕТИЧНІ АНАЛОГИ

В СИСТЕМАХ Pb(Hg)-Sb-O

Милян П.М.***, Семрад О.О.*

*Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

**НДІ фізики і хімії твердого тіла, 88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

В останні роки в нашій країні та за її межами різко зріс інтерес до нових синтетичних і природних сполук в зв'язку з використанням їх у напівпровідниковій техніці, телебаченні, мікроелектроніці, ІЧ-спектроскопії, космічному приладобудуванні та інших галузях промисловості. Достатньо згадати, що ще недавно класичними матеріалами в напівпровідниковій технології служили силіцій та германій. Зараз вони витісняються сполуками типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^V$, $A^{III}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ та більш складнішого типу. Партнером металів в них можуть служити оксиген, халькогени або галогени. Спектр сполук, в яких партнером металу являється оксиген, знайшов досить широке практичне застосування [1]. Це і оксигено-тетраедричні, і оксигено-октаедричні сполуки та їх аналоги. Вони характеризуються хорошою стійкістю до випромінювання, мають низькі оптичні втрати на поглинання і досить інертні до багатьох хімічних реагентів. Ці переваги перед іншими класами сполук очевидні. Але технологічний процес синтезу моно- і полікристалів дуже складний.

В системах Pb(Hg)-Sb-O нами були виявлені сполуки $PbSb_2O_4$, $PbSb_2O_5$, $Pb_3Sb_2O_7$, $PbSb_2O_6$, $Pb_2Sb_2O_7$ - структурні типи пірохлору та вебериту, $Hg_2Sb_2O_7$ [2-11].

В системах Pb(Hg)-Sb-O окрім вищезазначених сполук, існують також мінерали на основі цих елементів. До них належать: глет та масикот (загальна формула PbO), платнерит (PbO_2), сурик (Pb_3O_4), біндгейміт ($[Pb,Ca]_{2-x}Sb_2^{5+}(O,OH)_{6-7} \cdot nH_2O$), монімоліт ($[Pb,Ca,Fe]_3Sb_2^{5+}O_8$), валентиніт та сенармонтит (Sb_2O_3), монтроїдит (HgO) [12-15].

Мінерали глет, масикот та монтроїдит (останній умовно) відносять до групи глету (структури типу глету - масикоту). В групі об'єднані дві поліморфні модифікації PbO , структури яких подібні. Обидва мінерали рідкісні, але можливо, що глет - модифікація, яка стійка при звичайній температурі, більш поширена в природі.

Глет - мінерал тетрагональної сингонії, пр. гр. $P4/nmm$, $a=3,972$, $c=5,023$ Å; $a:c = 1:1,265$; $Z=2$ (для штучного PbO). На відміну від масикоту стійкий при звичайній температурі.

Атоми оксигену в структурі глету утворюють квадратні сітки, над або під центрами яких знаходяться атоми п्लомбуму. Кожний атом оксигену знаходиться в центрі тетраедру із атомів п्लомбуму, кожен атом п्लомбуму - у вершині тетрагональної піраміди, основа якої становить квадрат із чотирьох атомів оксигену (рис.1).

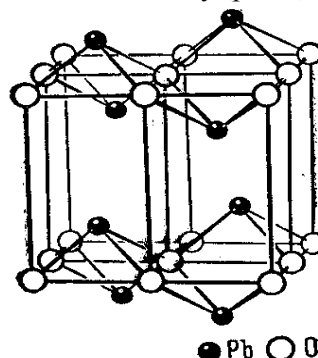


Рис.1. Структура глету

Твердість у глету рівна 2; питома вага $9,14$ г/см³; колір червоний, жовтувато-червоний; блиск жирний до матового; прозорий. Розчиняється в HCl і HNO_3 ; з H_2SO_4 утворює $PbSO_4$. Повільно розчиняється в лугах; легко плавиться. При

нагріванні переходить в масикот (β -PbO), температура переходу 803 К. Температура плавлення біля 1159 К [12].

Масикот - мінерал ромбічної сингонії, пр. гр. $Pca2_1$, $a=5,489$, $b=4,755$, $c=5,891$ Å; $a : b : c = 1,154 : 1 : 1,239$; $Z=4$. Є високо-температурною модифікацією PbO; при звичайних температурах метастабільний.

В структурі між шарами з атомів п्लумбуму, які паралельні (001), розташовані атоми оксигену, що утворюють хвилясті шари. В напрямку осі c зв'язок між сусідніми шарами слабкий, можливо, металічний (рис.2). Кожний атом п्लумбуму зв'язаний із трьома оксигенами.

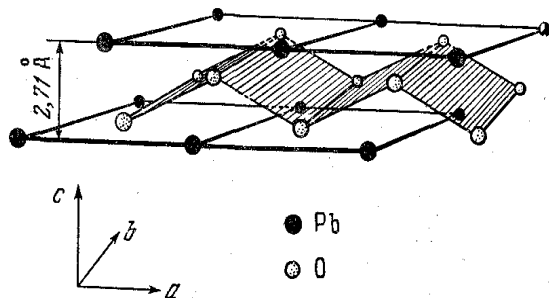


Рис.2. Структура масикоту

Згинається, але не пружний. Твердість 2; питома вага $9,56 \text{ г/см}^3$; колір жовтий, інколи з червонуватим відтінком. Блиск жирний до матового. В тонких уламках прозорий. Розчиняється в кислотах, плавиться біля 1159 К. В межах 1023 К починає випаровуватись [12,15]. При тривалому кип'ятінні з водою переходить в червоний оксид п्लумбуму.

Монтроїдит віднесений до даної групи умовно. Мінерал ромбічної сингонії, пр. гр. $Pmmn$, $a=3,302$, $b=3,520$, $c=5,515$ Å; $a : b : c = 0,938 : 1 : 1,567$; $Z=2$.

Кристали (рис.3) призматичні, в більшій або меншій степені подовжені по осі c або ізометричні, зазвичай добре утворені лише на одному кінці, часто загострюються до іншого кінця, інколи скипетроподібні; спостерігаються також видозмінені (ущільнені) кристали. Грані головок зіштриховані. Кристали часто скручені. Хробакоподібні, трубчасті або сферичні агрегати складаються з дрібненьких призматичних кристалів.

Ріжеться ножом. Твердість 2,5. Згинається, але не пружний. Кристали легко піддаються деформації із ковзанням.

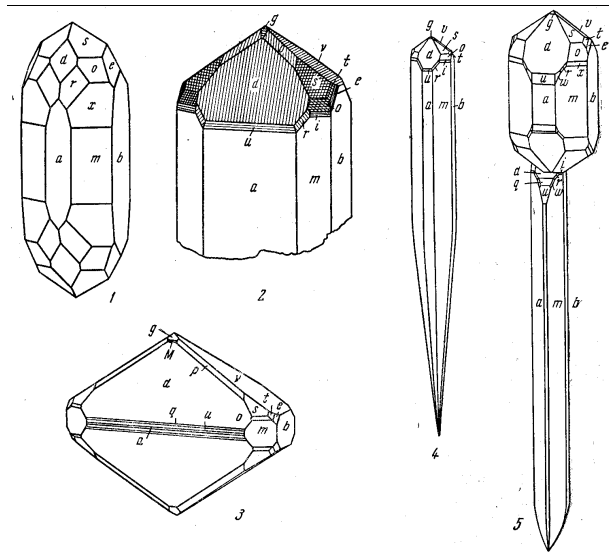


Рис.3. Кристали монтроїдиту

Питома вага $11,23 \text{ г/см}^3$; колір темно-червоний, оранжево-червоний, коричнево-червоний і коричневий в дрібних кристалах. Блиск скляний до алмазного. В тонких уламках прозорий. Легко розчиняється в HCl, HNO_3 , в розчинах лугів, хлоридів лужноземельних металів та KI. В закритій трубці повністю сублимується з виділенням металічної ртуті. Штучний HgO розкладається при 773 К. Енергія утворення Гіббса $-58,6181 \text{ кДж/моль}$; ентальпія утворення $-90,839 \text{ кДж/моль}$; ентропія $72,068 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$; молярна тепло-ємність $45,7967 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$ [14].

Мінерал *платтнерит* (PbO_2) відноситься до групи рутилу, структура якого представляє собою один із характерних типів простих структур. Ця структура властива ряду мінералів, склад яких відповідає формулам AO_2 або AB_2O_6 . Атоми A розташовані у вершинах та в центрі елементарної комірки, атоми оксигену – по діагоналям базисних площин та по перпендикулярним до них діагоналям, які проходять через центр комірки, утворюючи октаедри навколо атомів A (рис.4). Атоми оксигену складають деяку видозмінену щільну гексагональну укладку, половина октаедричних порожнин якої заповнена атомами A. Заповнені октаедри мають по два загальних ребра із сусідніми октаедрами та утворюють ланцюги в напрямку осі c .

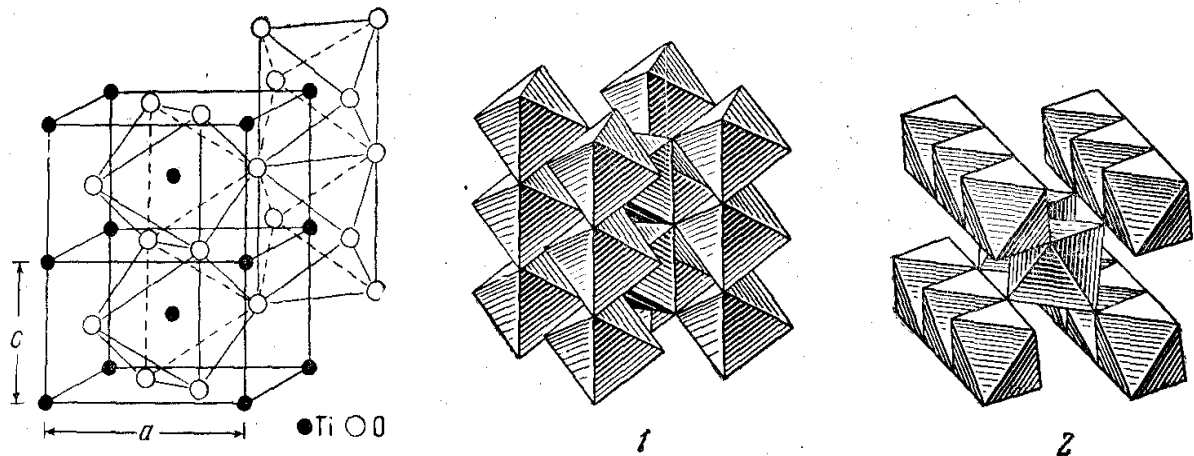


Рис.4. Структура рутилу

1 – вертикальна вісь 4-го порядку; 2 – вертикальна псевдогексагональна вісь

В мінералах з формулою AO_2 при збільшенні радіусу іону металу періоди ґратки збільшуються. Структуру рутилового типу мають сполуки типу AB_2 , в яких теоретичне відношення іонних радіусів $R_A:R_B$ складає 0,414-0,732.

Платнерит кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. $P4_2/mnm$, $a=4,941$, $c=3,374$ Å; $a : c = 1 : 0,683$; $Z=2$ [12]. Кристали платнериту (рис.5) призматичні до тонкогільчастих та дипірамідальні, подовжені по осі c , рідше по осі a . Зустрічаються двійники зростання платнериту.

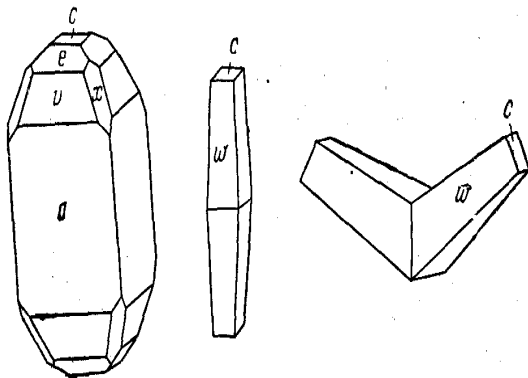


Рис.5. Кристали платнериту

Крихкий; твердість 4,5-5,5; питома вага 9,20-9,44 г/см³; вказівки на більш низьку питому вагу відносяться до мінералу, який забруднений домішками. Колір кристалів смоляно-чорний, в тонких плівках - бурий. Блиск сильний металічно-алмазний (протягом часу темніє). Непрозорий, лише в тонких уламках просвічує рубіново-червоним ко-

льором. Спектр поглинання інфрачервоних променів в області 1000-435 см⁻¹ має смугу поглинання при 757,6 см⁻¹.

Легко розчиняється в HCl (з виділенням хлору), важко - в HNO₃ (з виділенням кисню) та в H₂SO₄ (з утворенням PbSO₄ і виділенням кисню). З підкисленим розчином KI дає чітку реакцію на Плюмбум. При нагріванні на повітрі вище 673 K розкладається, питома теплоємність 64,526 Дж/град-моль; енергія утворення Гіббса -219,3 кДж/моль; ентальпія утворення -277,043 кДж/моль; ентропія 76,7 Дж/град-моль.

Мінерал *сурик* ($Pb_3O_4=Pb^{4+}Pb_2^{2+}O_4$) відноситься до групи шафарцикіту (рис.6).

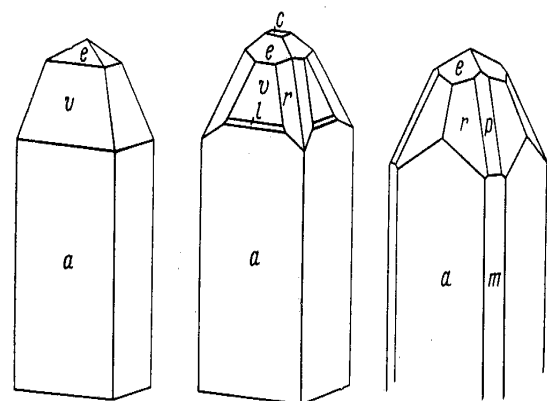


Рис.6. Кристали шафарцикіту

Кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. $P4_2/mbc$, $a=8,824$, $c=6,564$ Å; $a : c = 1 : 0,744$; $Z=4$ [15].

Твердість 2-3; питома вага $8,2 \text{ г/см}^3$; колір яскраво - червоний або буровато-червоний, іноді з жовтуватим відтінком. Блиск матовий. Ентальпія утворення Pb_3O_4 $\Delta H_{298} = -735,764 \text{ кДж/моль}$; ентропія $\Delta S_{298} = 307,127 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$; ізобарні потенціали (в кДж/моль): при 300 К $-618,444$; при 500 К $-582,41$; при 700 К $-546,376$; молекулярна теплоємність $147,2366 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$ [14].

Розчиняється в надлишку HCl з виділенням хлору, розкладається розведеною HNO_3 з утворенням $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ та коричневого осаду PbO_2 . Легко плавиться. В закритій трубці виділяє кисень. При нагріванні чорніє, але після охолодження приймає початкове забарвлення. Температура розкладу становить 773 К .

Мінерал *валентиніт* (Sb_2O_3) відноситься до однойменного структурного типу. Кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр. R_{32} , $a=4,93$, $b=12,48$, $c=5,43 \text{ \AA}$; $a : b : c = 0,395 : 1 : 0,435$; $Z=4$. Основою структури являються нескінченно витягнуті вздовж осі c подвійні ланцюжки складу $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_\infty$. Навколо кожного атому стибію розташовані три атоми оксигену (рис.7).

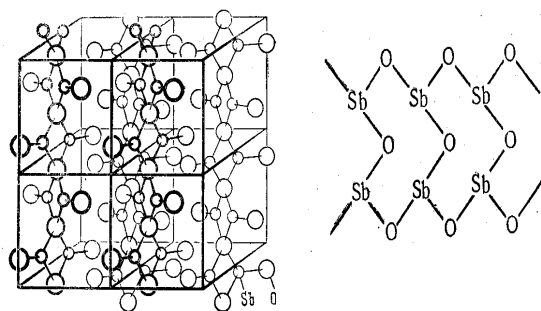


Рис.7. Структура валентиніту

Крихкий; твердість 2,5-3; питома вага $5,70\text{-}5,76 \text{ г/см}^3$; колір сніжно - білий, інколи жовтувато - білий до жовтувато - бурого, пепельно - сірий. Блиск алмазний. Не електропровідний. Інфрчервоний спектр поглинання валентиніту характеризується сильною смугою (в см^{-1}) при 732 та слабкою при 942 ; в спектрі штучного Sb_2O_3 в наявності смуги - 690 (слабка), 740 (дуже сильна) і 950 (дуже слабка, широка) [12].

Розчиняється в 10%-ній винній кислоті та в HCl . В розчині сульфід амонію

забарвлюється в коричневий колір і повільно розчиняється. Важко розчинний в HNO_3 при нагріванні. При звичайних температурах метастабільний, стабільний вище 843 К .

Сенармонтит (Sb_2O_3) - мінерал, який відноситься також до свого однойменного типу. Кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $Fd3m$, $a=11,16 \text{ \AA}$; $Z=16$.

Кристалічна ґратка сенармонтиту складається із молекул Sb_4O_6 , які розташовуються таким чином, як і атоми карбону в структурі алмазу (рис.8); відстані $\text{Sb} - \text{O}$ у них значно менші, ніж відстані між сусідніми молекулами. Навколо кожної молекули Sb_4O_6 розташовані чотири інші. Молекулярний тип структури та слабкі зв'язки між окремими групами Sb_4O_6 визначають основні фізичні властивості сенармонтиту: добру розчинність, низьку температуру плавлення, низьку твердість (2-2,5), крихкість, легкість.

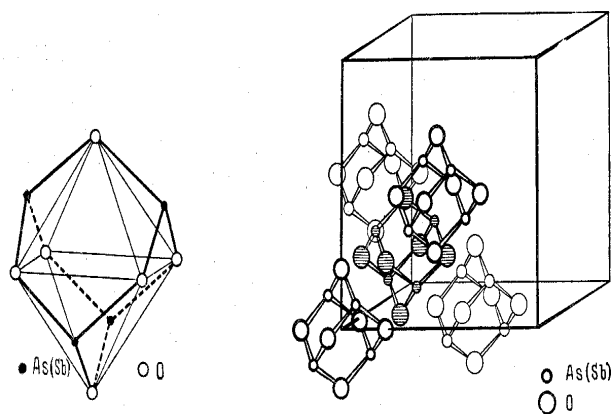
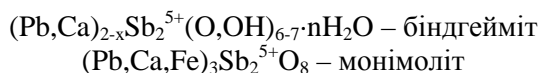


Рис.8. Структура сенармонтиту

Питома вага $5,22\text{-}5,78 \text{ г/см}^3$; безколірний до сірувато - білого. Блиск скляний, напівалмазний до жирного. Прозорий або просвічує. Не електропровідний [12]. Легко розчиняється в HCl , розчиняється в 10%-ній винній кислоті. В закритій трубці плавиться і частково сублимується. Є стійкою модифікацією при температурі нижче 843 К , вище стійкий ромбічний валентиніт. При нагріванні до 733 К двозаломлений сенармонтит стає ізотропним, по охолодженні ізотропність зберігається. Плавиться при 929 К з утворенням жовтувато - сірої рідини; при більш високій температурі сублимується. Коефіцієнт лінійного розширення $1,963 \cdot 10^{-5}$

при 313 К; теплота утворення $-687,998$ кДж/моль.

Мінерали біндгейміт та монімоліт відносяться до групи стибіконіту [13], для якої характерні антимоанати різного генезису, що мають структуру пірохлору із загальною формулою $A_2B_2O_6X$. Мінерали цієї групи характеризуються непостійністю складу, який зумовлений проявленням ізоморфізму та особливостями структури.



Біндгейміт - мінерал, що кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $Fd3m$ з періодом кристалічної ґратки a від 10,39 до 10,50 Å; низькі значення a властиві біндгейміту, в якому п्लомбум частково заміщений на кальцій. Штучний $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ має $a=10,68$ Å; $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - 10,30 Å; $Z=8$ [13,15]. Ізоструктурний із стибіконітом, який, в свою чергу - з пірохлором (рис.9).

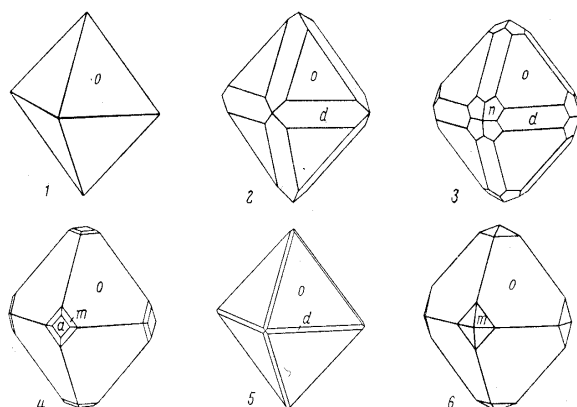


Рис.9. Кристали пірохлору

Твердість 4-4,5; питома вага 4,6-5,6 г/см³; колір жовтий, жовтувато-зелений, зелений, коричневий, червонувато-коричневий, сірий, білий. Блиск смоляний. Непрозорий до просвічуючого. При обробці HNO_3 біндгейміт розкладається з виділенням оксиду стибію, при дії HCl утворюється осад хлориду п्लомбуму (II). В закритій трубці при нагріванні виділяє воду і темніє.

Отриманий безводний аналог біндгейміту (із структурою пірохлору) складу $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Від інших гіпергенних антимоанітних мінералів, сумісно з якими зустрічається, біндгейміт відрізняється по реакції на п्लомбум, крім того, - по порошкограмі.

Монімоліт $(\text{Pb,Ca,Fe})_3\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_8$ - мінерал, кристалізується в кубічній сингонії з періодом кристалічної ґратки $a=10,47$ Å [13]. У власного монімоліту (тип I) добре утворені кристали октаедричного виду, в рідкісного, який не містить кальцій (тип II), кристали кубічні (рис.10).

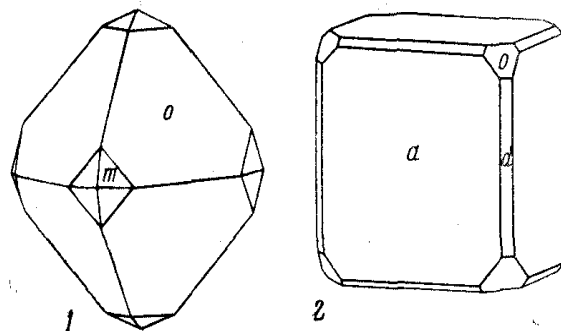


Рис.10. Кристали монімоліту

Крихкий. Твердість 6 (тип I), для безкальцієвого (тип II) - 5; питома вага: для $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - 8,394 г/см³, для $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - 5,294 г/см³; колір звичайного монімоліту (типу I) жовтий, сіро-зелений, коричневий; колір монімоліту (типу II) - від темно-коричневого до чорного [15]. Блиск жирний. Просвічує в тонких краях до майже непрозорого. В кислотах не розчиняється; кальційвмісний не розкладається при сплавленні з карбонатами лужних металів, безкальцієвий розкладається легко.

Від біндгейміту, до якого близький по складу і структурі, монімоліт відрізняється відсутністю води, формою виділення (кристали), парагенетичною асоціацією; порошкограма монімоліту близька до порошкограми біндгейміту, відрізняється більшою чіткістю.

Таким чином, в даній роботі було показано, що в системах $\text{Pb}(\text{Hg})\text{-Sb-O}$, окрім виявлених нами сполук (PbSb_2O_4 , PbSb_2O_5 , $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$, PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - структурні типи пірохлору та вебериту, $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), існують природні мінерали на основі цих елементів: глет та масикот (PbO), монтроїдит (HgO), платтнерит (PbO_2), сурик (Pb_3O_4), валентиніт та сенармонтит (Sb_2O_3), біндгейміт $([\text{Pb,Ca}]_{2-x}\text{Sb}_2^{5+}(\text{O,OH})_{6-7}\cdot n\text{H}_2\text{O})$, монімоліт $([\text{Pb,Ca,Fe}]_3\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_8)$. Розглянуто кристалічну структуру та деякі фізико-хімічні властивості вказаних мінералів.

Література

1. Никогосян Д.Н. Кристаллы для нелинейной оптики //Квантовая электроника.-1977.-Т.4, №1.-С.5-26.
2. Милян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Характер фізико - хімічної взаємодії, одержання та властивості сполук системи PbO - Sb₂O₃ //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2001.- Вип.6.-С.128-133.
3. Милян П.М., Семрад Е.Е., Кун С.В. Комплексное исследование системы PbO - Sb₂O₃ //Матеріали міжнародної наук. - практ. конференції "Динаміка наукових досліджень", 28 жовтня - 4 листопада 2002 р., Дніпропетровськ -Дніпродзержинськ - Харків.- С.35-36.
4. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Синтез та деякі властивості сполуки PbSb₂O₅ //Науковий вісник УжДУ. Серія "Хімія".-1999.-Вип.4.-С.6-8.
5. Szemrád Emil, Milyán Péter. A Pb(Hg) – Sb – O rendszerek fázise-gyensúlyai és háromkomponensű fázisaik strukturmodelljei //A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei Tudományos Testülete Tudományos ülésének előadás-összefoglalói. Nyíregyháza 2001, Szeptember 29.- S.33.
6. Милян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Фазові рівноваги в системі PbO - Sb₂O₄ //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2002.-Вип.7.- С.15-18.
7. Milyan P.M., Semrad E.E., Kun S.V. Investigation of complex oxides in the Pb-Sb-O //Український хімічний журнал.-1999.-Т.65, №7-8.-С.11-13.
8. Милян П.М., Семрад О.О., Кун Г.В. Складні оксиди, що формуються в системі PbO - Sb₂O₅ //Матер. міжн. наук. -практ. конференції "Наука і освіта'2003", 20 – 24 січня 2002 р., Дніпропетровськ -Львів.-С.40-41.
9. Семрад О.О., Кун С.В., Мілян П.М. Спосіб одержання складних ртутьвмісних оксидів. - Патент України №17230А від 01.04.1997 (явочний патент №95041517 від 04.04.1995).
10. P.M.Milyan, E.E.Semrad. Synthesis and physico - chemical studies of coordination compound Hg₂Sb₂O₇ //Тез. докл. XXI Межд. Чугаевской конф. по координац. химии, 10 - 13 июня 2003 г., Киев.-С.171-172.
11. Милян П.М. Особенности образования тернарного соединения диантимоната ртурия //Тез. докл. IV Всеросс. конф. молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", 23 - 25 июня 2003 г., Саратов.-С.29.
12. Минералы. Справочник под ред. Чухро-ва Ф.В.- М.: Наука, 1965.-Т.2, №2.-342 с.
13. Минералы. Справочник под ред. Чухро-ва Ф.В.- М.: Наука, 1967.-Т.2, №3.-676 с.
14. Минералогические таблицы. Справочник под ред. Семенова Е.И.- М.: Недра, 1981.-399 с.
15. Минералогическая энциклопедия. Пер. с англ.- Л.: Недра, 1985.-512 с.

MINERALS AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES IN THE Pb(Hg)-Sb-O SYSTEMS

Milyan P.M., Semrad E.E.

In the present work, it was shown that the systems Pb(Hg) – Sb – O are characterized by presence of not only ternary compounds (PbSb₂O₄, PbSb₂O₅, Pb₃Sb₂O₇, PbSb₂O₆, Pb₂Sb₂O₇, Hg₂Sb₂O₇) 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.