

АНТИМОНАТИ ДВОХВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Семрад О.О., Ворошилов Ю.В., Мілян П.М.,
Кун С.В., Студеняк Я.І., Гамник А.М.

В класичній неорганічній хімії антимонатами різних металів називались солі кислот HSbO_3 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), H_2SbO_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) та інших. Пізніші дослідження показали, що структурна хімія антимонатів дуже проста і зовсім не схожа на хімію фосфатів, арсенатів і ванадатів. Вона заснована не на тетраедричній, а на октаедричній координації атомів Sb^{5+} атомами кисню.

Згідно сучасних уявлень антимонати металів поділяються на дві головні групи [1]:

1) солі, що містять іони $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$;

2) складні оксиди, в основі структури яких лежать координаційні октаедри SbO_6 . Відомі складні оксиди таких типів: M^1SbO_3 , M^2SbO_4 , $\text{M}^2\text{Sb}_2\text{O}_6$, $\text{M}^2\text{Sb}_2\text{O}_7$, але іони SbO_3^- , SbO_2^- , $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$ не існують.

Солям, що містять іони $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, раніше приписували різні формули. Наприклад, зустрічаються $\text{LiSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{AgSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ тощо. Насправді, їх слід вважати сполуками $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Ag}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]$ тощо.

Більш різноманітними є складні оксиди, які засновані на координаційних октаедрах SbO_6 . Розглянемо їх більш детально.

Сполуки типу M^1SbO_3 . У разі, коли в ролі M^1 виступає лужний метал (Li , Na , K), ці сполуки кристалізуються в структурному типі ільменіту FeTiO_3 , хоч KSbO_3 має і дві кубічні модифікації; одна із них - пр. гр. $\text{Im}\bar{3}$ - реалізується при температурах, вищих ~ 1000 С, друга - пр. гр. $\text{Pn}\bar{3}$ - при високих тисках. Особняком стоїть AgSbO_3 , що відноситься до типу структури пірохлору $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, в елементарній комірці якого міститься 48 атомів кисню, 8Ca + 8Na заміщені на 16 атомів Ag, замість 16 Nb^{5+} маємо 16 Sb^{5+} , а замість 8 атомів F маємо 8 вакансій у структурі.

Сполуки типу $\text{M}^2\text{Sb}_2\text{O}_6$ діляться на 3 структурні типи:

1) M^2 із малими радіусами (MgSb_2O_6 , FeSb_2O_6); вони кристалізуються по типу трирутила або по типу тапіоліта (FeTa_2O_6);

2) M^2 з більшим радіусом (MnSb_2O_6); ці сполуки кристалізуються по типу структури ніобіта;

3) M^2 із радіусом $\sim 1\text{Å}$ (PbSb_2O_6); в цьому випадку виникає оригінальна гексагональна фіза, в якій "іони" M^2 і Sb^{5+} розділюються в шарах так, що за рахунок дальшого розсування шарів $\text{Sb}-\text{O}$ в решітку можуть вийти іони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і т. д.

Сполука PbSb_2O_6 одержана нами сплавленням оксидів PbO і Sb_2O_3 у вакуумі. Вона кристалізується в гексагональній сингонії, параметри елементарної комірки: $a = 13.245$; $c = 7.335\text{Å}$.

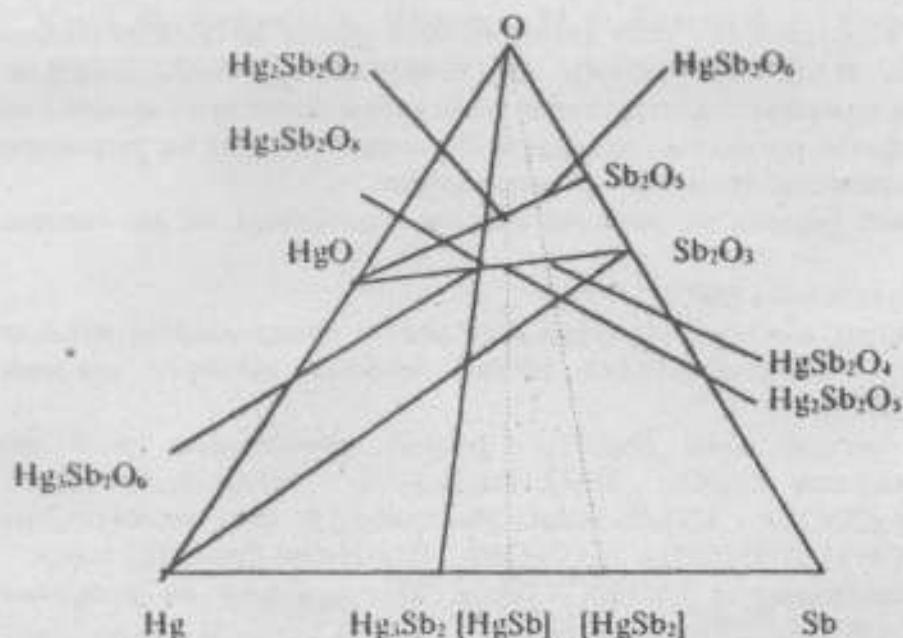
Сполуки типу M^3SbO_4 характеризуються статистичною структурою рутіла TiO_2 , причому M^3 і Sb^{5+} розміщені довільно по позиціях Ti^{4+} (FeSbO_4 , CrSbO_4 , AlSbO_4 , GaSbO_4 , RbSbO_4).

З точки зору структурної хімії найбільш цікавими об'єктами є сполуки типу $\text{M}^2\text{Sb}_2\text{O}_7$, які поділяються на 2 кристалохімічні типи:

1) сполуки із структурою веберита ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$);

2) сполуки із структурою пірохлора ($\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$).

Кристалічна решітка останньої групи сполук володіє каркасом M_2X_6 , в якому є місце і для 7-го атома X (M_2X_7), але його присутність або відсутність суттєво не впливає на стійкість структури. Цей факт доведений нами на прикладі сполуки $Hg_2Sb_2O_7$. Виходячи з можливості існування M_2X_6 і M_2X_7 , сполуки можна більш детально класифікувати: існують сполуки типу $Ag_2Sb_2O_6$ ($AgSbO_3$) і сполуки типу ралстоніту ($Ca_2Ta_2O_7$).



Мал.1. Триангуляція системи Hg - Sb - O

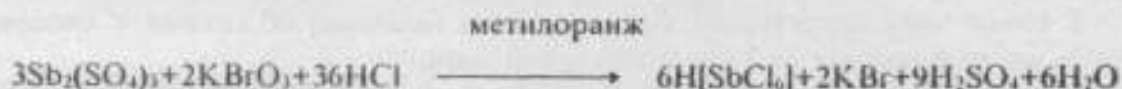
Основною метою нашої роботи було провести пошук потрібних фаз в потрібній системі Hg - Sb - O. В результаті триангуляції системи (мал.1) нам здалося, що найбільший інтерес представляють фази, в яких співвідношення $HgO : Sb_2O_5$ будуть 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, в тому числі і такі, в яких $y = 0$.

Процеси осадження сполук взаємодією розчинів $K_2H_2Sb_2O_7$ і $Hg(NO_3)_2$ не привели до бажаних наслідків. В залежності від pH розчинів були отримані осадки HgO або $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$. Останні в сухому виді були рентгеноаморфними і завжди містили іони Hg^{2+} в різній концентрації.

В результаті спікання порошків HgO і Sb_2O_5 в алунових тиглях, які поміщались в кварцевий реактор, сполучений із подушкою, наповненою киснем, при температурі $\sim 500^\circ C$ на протязі 1-2 діб одержані темно-зелені порошки $Hg_2Sb_2O_{6-x}$ (іноді забруднені металічною ртуттю). Продукти стійкі при нагріванні на повітрі до $620^\circ C$.

Хімічний аналіз продуктів виявив різний вміст кисню. Наважка (0.2-0.5 г) продукту змішувалась з порошком сірки (0.5-0.7 г) і суміш при температурі $300-400^\circ C$ витримувалась в атмосфері чистого азоту. Утворений SO_2 поглинали відомою кількістю $NaOH$, надлишок якого відтитровували соляною кислотою в присутності метилоранжу. По кількості SO_2 судили про вміст кисню в досліджуваних речовинах.

Стибій визначали броматометрично згідно реакції:



Титрування розчином $KBrO_3$ проводили до знебарвлення індикатора - метилоранжа, що свідчить про досягнення точки еквівалентності і окислення індикатора виділившимся бромом ($BrO_3^- + Br^- \longrightarrow Br_2$) [2].

Ртуть визначали по методу Фольгарда [3] шляхом титрування розчину роданиду калію в присутності $NH_4Fe(SO_4)_2$ до появи жовто-червоного забарвлення.

В результаті хімічного аналізу встановлені формули продуктів, одержаних в різних режимах при співвідношенні $HgO : Sb_2O_5 = 2 : 1$ - $Hg_{1,96}Sb_2O_{6,04}$ ($Hg_2Sb_2O_6$), $Hg_2Sb_2O_{7,9}$ ($Hg_2Sb_2O_8$).

Основні фізико-хімічні властивості продуктів приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні властивості продуктів синтезу при співвідношенні $HgO : Sb_2O_5 = 2 : 1$

Склад	a, Å	ρ, кг/м ³		α вак. %	Поглинання в ІЧ-спектрі, см ⁻¹
		експ.	роз.		
$Hg_2Sb_2O_6$	10.378(1)	8248	8928	7.6	600-4200
$Hg_2Sb_2O_7^*$	10.349	-	9134	-	-
$Hg_2Sb_2O_8$	10.367(5)	7999	9266	13.7	-

* Для сполуки $Hg_2Sb_2O_7$ приведені літературні дані [4].

Як видно із табл.1, в результаті спікання порошків $HgO + Sb_2O_5$, взятих у стехіометричному відношенні 2 : 1, одержується одна і та ж фаза $Hg_2Sb_2O_6$ із різним вмістом кисню. Слейт [4], не проводячи хімічного аналізу, приписав цій фазі формулу $Hg_2Sb_2O_7$, виходячи із пірохлору ($Ca, Na(Nb_2)O_6F$) ($A_2B_2C_7$). Нами одержані продукти із меншим та більшим вмістом кисню при однаковій структурі : пр. гр. Fd3m. Рентгенівський аналіз, проведений на приладі ДРОН-0.5, показав, що в цій кубічній фазі параметр решітки може мінятись в інтервалі 10.35-10.38 Å, Z = 8. Продукт складу $Hg_2Sb_2O_6$ можна розглядати як сполуку з вакансіями у аніонній підґратці $Hg_2Sb_2O_{6-x}$ ($2HgO \cdot Sb_2O_4$), а продукт складу $Hg_2Sb_2O_8$, напевно, є дефіцитною структурою по катіонам і їй можна приписати формулу $Hg_{1,75-0,25}Sb_{1,75-0,25}O_7$.

Перша речовина характеризується ступенем вакантності 7.6%, а друга - 13.7%.

Синтези, проведені з метою одержання інших потрібних фаз системи Hg - Sb - O, не привели до бажаних результатів. Взаємодія компонентів Hg, Sb_2O_5 в евакуйованих ампулах приводить до утворення фази $Hg_2Sb_2O_6$ в результаті часткового розкладу HgO і окислення Sb_2O_3 до Sb_2O_5 виділившимся киснем. Залишок HgO взаємодіє з Sb_2O_4 , утворюючи $Hg_2Sb_2O_6$.

Спікання суміші $3HgO : Sb$ приводить також до утворення $Hg_2Sb_2O_6$ і вільної ртуті.

Для сполуки $Hg_2Sb_2O_6$ на приладі ИКС-29 досліджено ІЧ-спектр в діапазоні 400-4200 cm^{-1} . Виявилось, що досліджувана сполука поглинає широкий інтервал спектру: 600 - 4200 cm^{-1} .

ВИСНОВКИ

1. Приведена структурна класифікація антимонатів різних металів (переважно двовалентних).
2. Приведені результати дослідження системи Hg - Sb - O, в якій підтверджено існування фази $Hg_2Sb_2O_7$ із широкою областю існування.
3. Досліджено основні фізико-хімічні характеристики фази $Hg_2Sb_2O_7$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Ульке. Структурная неорганическая химия Том 2. М.: Мир. 1987, 694 с.
- 2 А. П. Крешков. Основы аналитической химии Том 2 М.: Химия, 1970, 456 с.
- 3 В. П. Гладышев, С. А. Леникина, Л. М. Филиппова. Аналитическая химия ртути. М. Наука, 1974, 228 с.
- 4 A. W. Sleight. New ternary oxides of mercury with pyrochlore structure // Inorg. Chem - 1968 - V.7, N9.- P.1704-1708

SUMMARY

The structure classification of different metals antimonate have been aimed. The results of investigations Hg - Sb - O System are presented. The wide region of existence $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ phase was confirmed. The physic - chemical properties of $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ phase was investigated.