

На правах рукописи

Панасенко Александр Евгеньевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
КИСЛОРОД- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)**

02.00.01 — неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток — 2009

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Земнухова Людмила Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шапкин Николай Павлович

кандидат химических наук
Полищук Светлана Антоновна

Ведущая организация Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится декабря 2009 года в часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Химия сурьмы(III) вызывает интерес из-за большого разнообразия соединений, образуемых этим элементом, и их физико-химических свойств, а также важности областей их применения. Наиболее широко используемыми соединениями сурьмы являются оксид Sb_2O_3 и оксогалогениды, которые используются в качестве наполнителей для красок и полимеров (как белые пигменты, УФ-фильтры, для увеличения адгезии, светорассеяния, огнестойкости материалов), для получения катализаторов, полупроводников, проводящих полимеров и других материалов.

Одним из наиболее подробно исследованных классов комплексных соединений сурьмы(III) являются фтороантимонаты(III) с одновалентными катионами щелочных металлов, аммония, таллия и рядом органических катионов. Обнаруженные в некоторых из них такие свойства как суперионная проводимость, биологическая активность, сегнетоэлектрические и нелинейные оптические параметры перспективны для применения этих соединений в электронике, оптике и других отраслях. Гетеролигандные производные таких комплексов, полученные путем замены одного или нескольких атомов фтора другими лигандами, менее изучены.

В настоящее время в связи с внедрением наукоемких технологий и разработкой новых материалов повышаются и требования к веществам, появляется потребность более глубокого изучения их физико-химических характеристик. Необходимость более детальной оценки свойств соединений сурьмы(III) и получения материалов с заданными параметрами обуславливает актуальность исследований в данном направлении.

Целью настоящей работы был синтез и исследование спектральных (оптических, колебательных, ядерного резонанса) и морфологических свойств оксида, оксогалогенидов и гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III).

В рамках поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- синтез образцов оксида сурьмы(III) из водных растворов различными способами; исследование фазового состава, морфологии и спектральных — оптических, ИК, КР и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ характеристик; установление взаимосвязи между условиями получения и свойствами Sb_2O_3 ;
- исследование закономерностей образования оксогалогенидов сурьмы(III) в системах $\text{MBr} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ (M — K, Rb, NH_4); синтез простых и комплексных оксогалогенидов сурьмы(III), изучение их морфологии, колебательных спектров и оптических свойств;
- исследование термических свойств и ионной подвижности в комплексных гетеролигандных галогенантимонатах(III) в сравнении с гомолигандными фторидными соединениями сурьмы(III) методами ДТА и ЯМР ^{19}F , ^1H спектроскопии.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- исследованы условия образования Sb_2O_3 разных модификаций в водных растворах, впервые показана возможность гидролитического получения монофазного $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$;
- предложен новый способ количественного определения фазового состава Sb_2O_3 с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния;
- исследованы продукты реакций в системах $\text{MBr} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ (M — K, Rb, NH_4), установлено образование комплексных галогенантимонатов $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$, выявлены новые способы синтеза оксогалогенидов сурьмы(III) $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ и $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$;
- впервые исследованы морфология, оптические и термические свойства, ионная подвижность соединений Sb_2O_3 , $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$, KSbClF_3 , $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$, $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$, $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$.

Практическая значимость настоящей работы. Изучены условия гидролиза галогенсодержащих соединений сурьмы(III), определены закономерности образования оксида и оксогалогенидов. Исследовано комплексообразование в системах $\text{MBr} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ (M — K, Rb, NH_4). Полученные в работе результаты представляют интерес для установления закономерностей комплексообразования и направленного синтеза соединений сурьмы(III).

Сведения об особенностях колебательных движений и ионной подвижности в соединениях сурьмы(III) позволяют расширить представления о механизме ионных движений и структуре координационных соединений.

Данные о способах синтеза и свойствах кислород- и галогенсодержащих соединений сурьмы(III) могут быть использованы в прикладных и фундаментальных исследованиях по химии сурьмы и координационной химии, а также в производстве сурьмосодержащих соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

- условия образования кислородсодержащих соединений сурьмы(III);
- влияние условий синтеза Sb_2O_3 на фазовый состав, морфологию, спектроскопические и оптические свойства;
- новые данные об ионной подвижности в гетеролигандных комплексных соединениях сурьмы: $MSbClF_3$, $NaSbBrF_3$, MSb_2BrF_4O (M — Na, K, Rb, NH_4).

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих научных мероприятиях:

1. 18th International Symposium on Fluorine Chemistry, Bremen, Germany, 2006;
2. Четвертый Международный симпозиум "Химия и химическое образование", Владивосток, ДВГУ, 2007;
3. XI конференция по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов, Владивосток, ИАПУ ДВО РАН, 2007;
4. 10-й Международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", Ростов-на-Дону, 2007;
5. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007;
6. Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 2008;
7. III Международный Сибирский семинар ISIF-2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов INTERSIBFLUORINE, Владивосток, 2008.

Публикации. Основные результаты исследования отражены в 10 работах, в том числе в 4 статьях, трудах и 5 тезисах конференций. Статьи опубликованы в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК: «Известия академии наук. Серия химическая», «Неорганические материалы», «Журнал структурной химии» и «Вестник ДВО РАН».

Работа выполнена при поддержке молодежного гранта ДВО РАН № 06-III-B-04-110 за 2006—2008 гг.

Личный вклад автора. Соискатель выполнил анализ литературы по теме исследования, провел основную часть эксперимента, выполнил обработку и участвовал в обсуждении экспериментальных данных. Часть экспериментального материала получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, Дальневосточного геологического института ДВО РАН и Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (133 наименования). Общий объем диссертации составляет 117 страниц, работа включает 16 таблиц и 27 рисунков.

Основное содержание диссертации

Во **введении** обоснован выбор темы исследования, сформулированы его цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В **первой главе** проведен анализ отечественной и зарубежной литературы, а также проанализированы результаты патентного поиска по теме исследования. Показано, что из всех соединений сурьмы наибольшее внимание уделяется оксиду Sb_2O_3 , причем основная часть исследований проведена за рубежом. Эти работы носят преимущественно прикладной характер и посвящены созданию

новых материалов и поиску новых областей применения данного вещества. Описаны кристаллические структуры кубической (α) и орторомбической (β) модификаций Sb_2O_3 , а также основные химические свойства и области применения данных веществ.

Вторая глава посвящена методике и технике лабораторных работ. Описаны процедуры синтеза всех веществ, использованных в работе, а также методики химического анализа и обработки экспериментальных данных. Приведены сведения об инструментальных методах исследования, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), ИК и КР спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, термогравиметрия, ЯМР ^{19}F , ^1H и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ спектроскопия, определение ионной проводимости, сканирующая электронная микроскопия, спектрометрия видимого диапазона.

В третьей главе излагаются результаты работы и проводится их обсуждение. Описывается влияние условий синтеза оксида, оксогалогенидов и галогенидных соединений сурьмы(III) на их структуру, морфологию, оптические и спектральные свойства. Представлены результаты изучения этих веществ методами ИК и КР спектрометрии, ЯМР ^{19}F , ^1H и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ спектроскопии, термогравиметрии. Приводятся спектры отражения исследованных веществ в оптическом диапазоне и результаты определения их оптических параметров (белизны и светостойкости).

Синтезированы семь образцов Sb_2O_3 путем гидролиза хлорида, фторида и других галогенпроизводных сурьмы(III) в различных условиях (табл. 1). Для сравнения были взяты реактивы Sb_2O_3 различных производителей. Содержание основного вещества, определенное методом броматометрического титрования, в синтезированных образцах достигает 99.6%. Спектры комбинационного рассеяния (КР) чистых сенармонтита ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$) и валентинита ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$) различны настолько, что могут быть использованы для идентификации фаз в их смеси. В спектрах КР всех образцов Sb_2O_3 были измерены соотношения

Таблица 1. Исследованные образцы оксида сурьмы(III)

Образец		Содержание Sb ₂ O ₃ , %	Фазовый состав		
№	Производитель реактива		РФА	КР, %	
1	«Реахим» (квалификация реактива не указана)	92.6	валентинит	80	
			сенармонтит	20	
2	«Нева Реактив», "ч"	96.8	валентинит	53	
			сенармонтит	47	
3	«Merck», "chem. pure"	99.4	сенармонтит	100	
Лабораторный синтез					
	соединение Sb(III)	раствор			
4	SbCl ₃ , "осч"	NaHCO ₃	97.9	валентинит	96
				сенармонтит	4
5	отходы синтезов комплексных соединений Sb(III)	NaHCO ₃	97.9	валентинит	100
6	SbF ₃ , "ч"	H ₃ BO ₃	98.4	валентинит	100
7	SbF ₃ , "ч"	NaBO ₂	97.7	валентинит	68
				сенармонтит	32
8	SbCl ₃ , "осч"	NH ₄ OH	97.5	валентинит	100
9	SbF ₃ , "ч"	NH ₄ OH	99.6	валентинит	75
				сенармонтит	25
10	(NH ₄) ₂ SbF ₅	NH ₄ OH	98.0	валентинит	78
				сенармонтит	22

интенсивностей полос при 198 и 146 см⁻¹, отражающих содержание сенармонтита и валентинита соответственно. С помощью калибровочного графика количественно определено содержание α- и β-Sb₂O₃ в каждом из исследованных образцов (табл. 1). Показана возможность получения путем гидролиза чистого (до 99.6%) оксида сурьмы, в том числе из хлоридных растворов сурьмосодержащих отходов, а также монофазного β-Sb₂O₃ с содержанием основного вещества до 98.4%.

В дополнение к полученным данным для детального исследования структурных особенностей образцов Sb₂O₃ был использован метод ЯКР ^{121,123}Sb спектроскопии. По значению ширины наблюдаемой резонансной линии можно получить сведения о степени упорядоченности кристаллической решетки. Анализ спектров ЯКР показывает, что кристаллическая решетка сенармонтита в образцах 2 и 3 и валентинита в образце 2 наиболее упорядочена, ширина линий

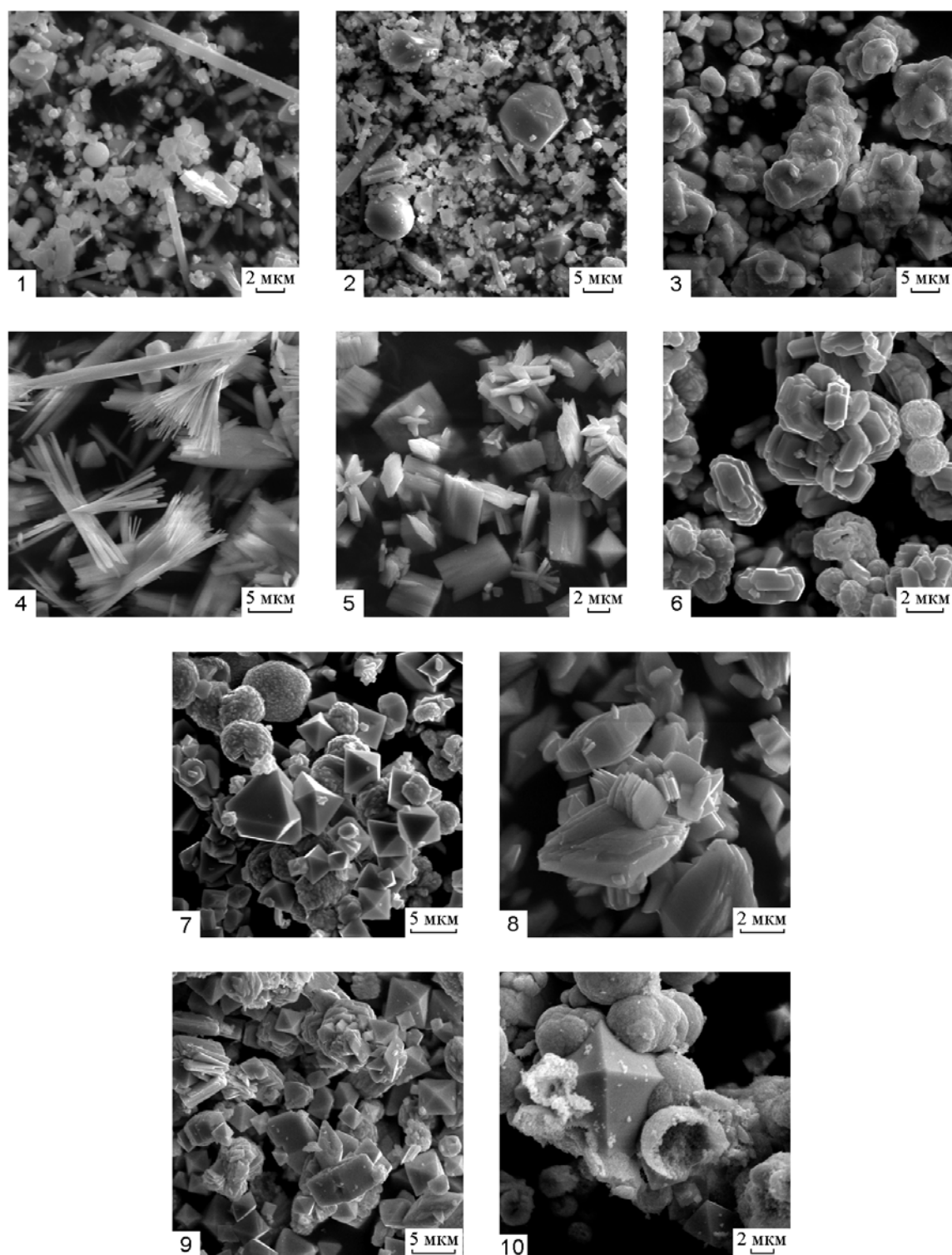


Рис. 1. Микрофотографии образцов Sb_2O_3 (нумерация согласно табл. 1)

ЯКР в них не превышает 80 кГц. При этом наблюдаемая на осциллографе сильная индукция только в образце 3 указывает на более совершенное строение кристаллической решетки сенармонтита. Кристаллы Sb_2O_3 в образцах 4, 6, и 7, ширина линий ЯКР которых изменяется в диапазоне 200—420 кГц, менее упорядочены.

Форма частиц Sb_2O_3 , их размер и характер агрегации имеют значение при использовании этого вещества в технологических процессах, например, при смешении с полимером или добавлении в краску. В задачи работы входило исследование влияния условий синтеза оксида сурьмы(III) на его морфологию.

На сканирующем электронном микроскопе были получены микрофотографии образцов Sb_2O_3 (рис. 1). Во всех образцах форма частиц различная, зависит от способа получения вещества и его кристаллической модификации. Сенармонтит кристаллизуется преимущественно в виде правильных октаэдров. Форма кристаллов валентинита намного более разнообразна: призматические, удлиненные, либо перистые, веерообразные, пучковидные и звездчатые сростки, пластинчатые, или зернистые агрегаты. Размер основной массы кристаллов составляет от 1 до 4 мкм, однако встречаются частицы размером 0.5—40 мкм.

Оптические свойства оксида сурьмы(III) были исследованы на основании спектров полного отражения, записанных в диапазоне 190—900 нм, результаты представлены в табл. 2. Анализ спектров диффузного отражения (рис. 2) показывает, что коэффициент отражения (R) в области 400—900 нм незначительно зависит от длины волны и составляет 70—97%. С уменьшением

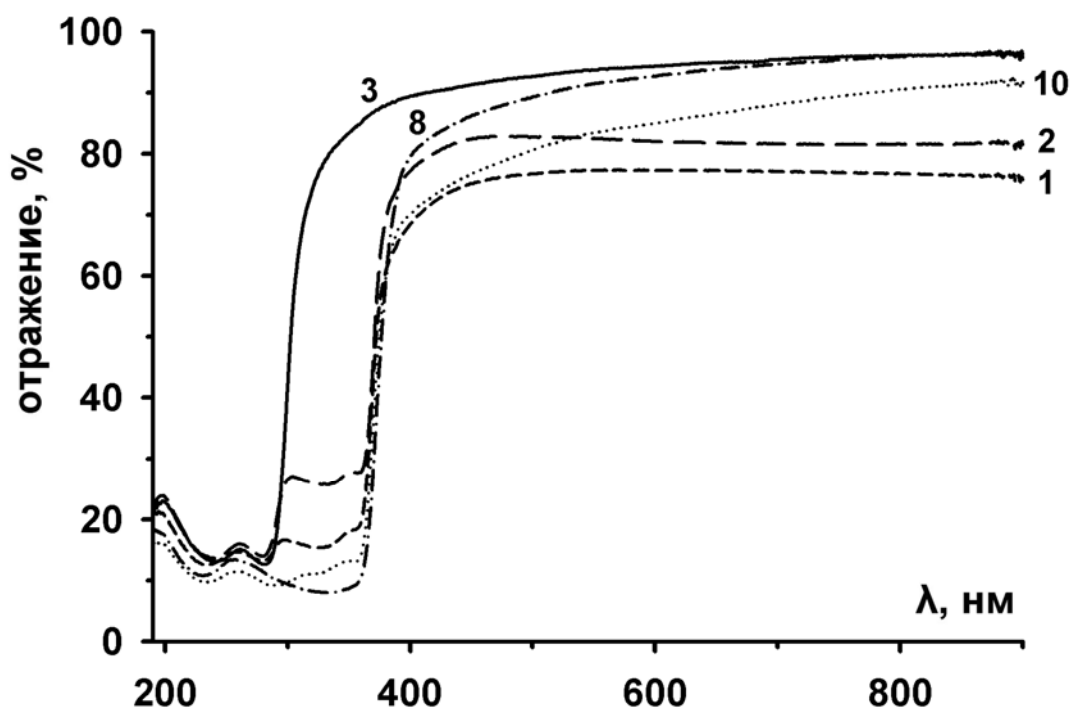


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов Sb_2O_3 . (нумерация по табл. 1)

длины волны он резко падает при 370 нм для валентинита и при 300 нм для сенармонтита. В диапазоне 190—290 нм значение R составляет от 8 до 30%, т. е. наблюдается значительное поглощение в ультрафиолетовой части спектра.

Вещества, используемые в качестве наполнителей в полимерных материалах, должны обладать возможно меньшим поглощением в видимом и УФ диапазоне. В связи с этим более предпочтительно использование в качестве наполнителя Sb_2O_3 кубической модификации, т. к. область интенсивного поглощения существенно меньше.

Для различных образцов Sb_2O_3 величина белизны варьирует от 58.1 до 86%, а интегрального коэффициента отражения (r) — от 76.7 до 93.4 %. Наибольшие значения r наблюдаются у образцов с преобладанием одной фазы (образцы 3, 4, 6, 8).

Действие светового излучения на образцы Sb_2O_3 определено по изменению спектра отражения после облучения вещества светом ртутной лампы.

Таблица 2. Фазовый состав и оптические свойства оксида сурьмы(III) разного происхождения

Образец №	Кристаллич. модификация	W , %	r , %	$r_{обл}$, %	C
1	валентинит + сенармонтит	69.7	76.7	74.0	0.97
2	валентинит + сенармонтит	80.7	82.3	79.0	0.96
3	сенармонтит	86.0	93.4	81.8	0.88
4	валентинит + сенармонтит	80.7	92.6	77.2	0.83
5	валентинит				
6	валентинит	76.5	90.7	54.0	0.60
7	валентинит + сенармонтит	60.8	84.0	44.5	0.53
8	валентинит	74.4	90.7	45.3	0.50
9	валентинит + сенармонтит	58.1	82.7	42.9	0.52
10	валентинит + сенармонтит	62.0	82.5	39.3	0.48

Примечание. W — белизна; r — интегральный коэффициент отражения; $r_{обл}$ — интегральный коэффициент отражения после облучения вещества ультрафиолетом; C — светостойкость.

Светостойкость оксида сурьмы(III) составляет от 0.48 до 0.97 в зависимости от условий получения. Наибольшей светостойкостью характеризуются образцы 1—4.

Ширина запрещенной зоны, определенная на основании спектров отражения E_g^{opt} , составляет 4.1—4.2 эВ для $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ и 3.30—3.35 эВ для $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, что позволяет отнести оба указанных вещества к широкозонным полупроводникам.

Для контроля состава и качества синтезируемых соединений сурьмы(III) наряду с другими физико-химическими методами исследования используется колебательная спектроскопия, позволяющая судить о структуре соединения. На основании квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотности проведен расчет колебательных спектров, выполнено соотнесение полос в экспериментальных спектрах кубической и орторомбической модификаций оксида сурьмы(III).

Расчет колебательных спектров $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ проведен для кластера $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ с симметрией T_d , который является основным фрагментом кристаллической структуры исследуемого вещества. Экспериментальные и рассчитанные ИК и

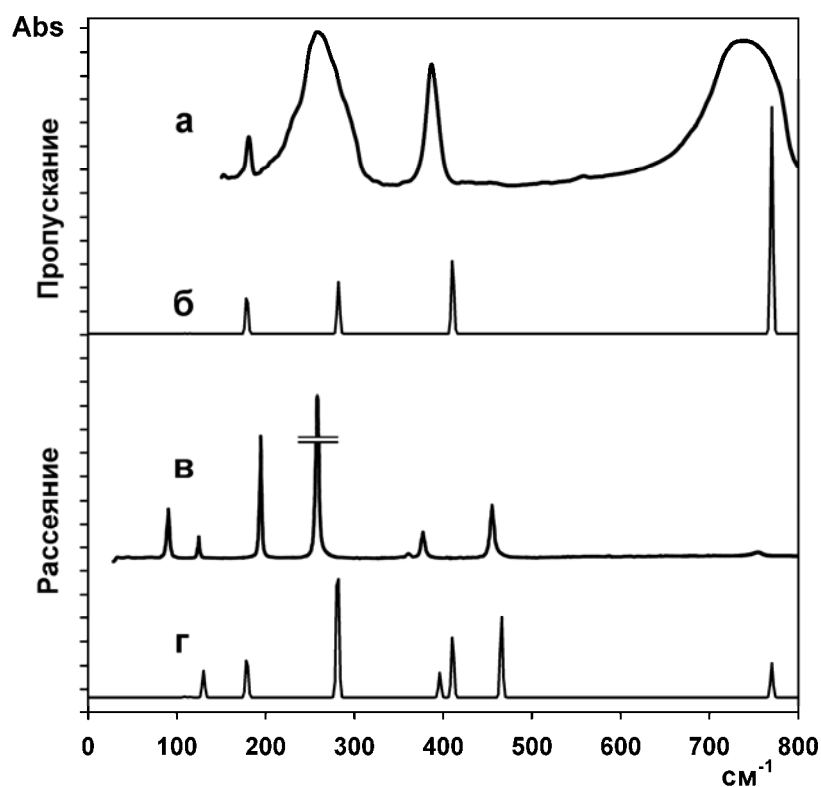


Рис. 3. Экспериментальные (а — ИК, в — КР) спектры $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$; теоретические (б — ИК, г — КР) спектры кластера $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ (T_d)

КР спектры α - Sb_2O_3 представлены на рис. 3. Наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных данных.

Высокая тетраэдрическая симметрия выбранного кластера приводит к небольшому количеству полос в колебательных спектрах. Валентным колебаниям в ИК спектре соответствует полоса в области 741 см^{-1} (теоретическая — 765 см^{-1}), а также полосы, лежащие ниже 460 — 360 см^{-1} . Самая интенсивная в ИК спектре деформационная полоса находится в области 260 см^{-1} , ниже лежат комбинации вверных и крутильных деформационных колебаний.

Расчет колебательных спектров β - Sb_2O_3 проведен для кластера $[\text{Sb}_{10}\text{O}_{15}]$ симметрии C_2 , который является основным фрагментом структуры вещества. Расчет колебательного спектра проведен с кристаллографическими геометрическими параметрами и зафиксированными атомами на краях цепи. Разные краевые условия звеньев цепи привели к увеличению количества частот, отвечающих похожим участкам. На рис. 4 показаны экспериментальные и расчетные спектры β - Sb_2O_3 .

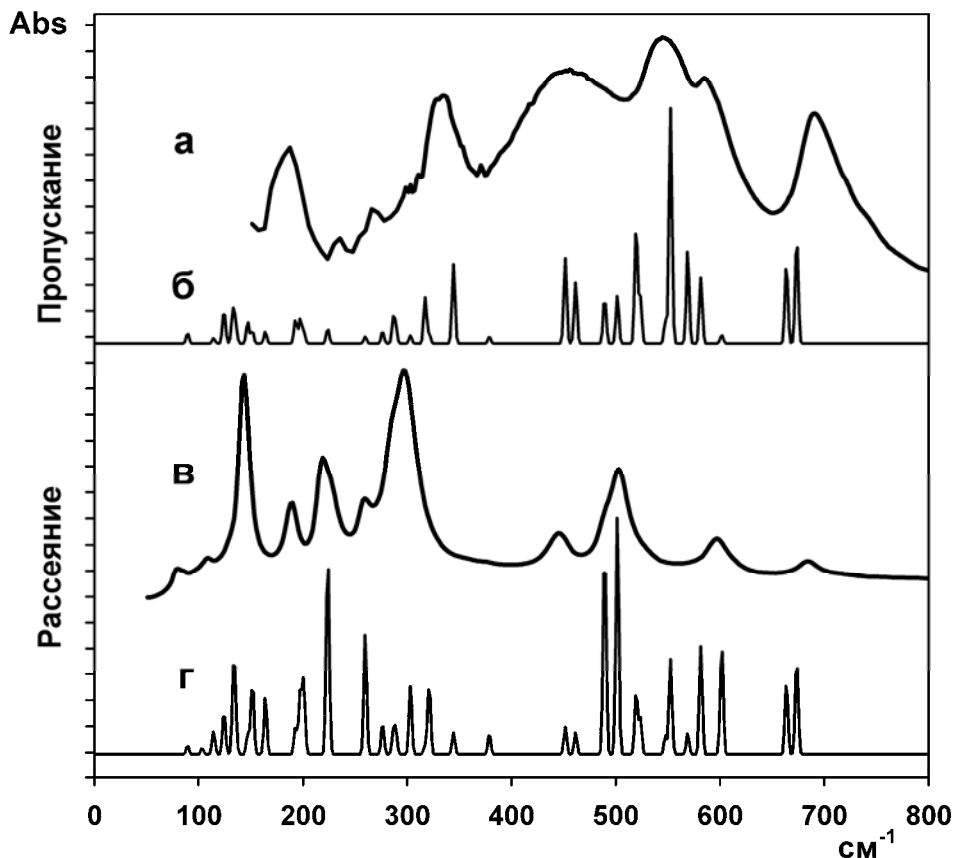


Рис. 4. Экспериментальные (а — ИК, в — КР) спектры β - Sb_2O_3 ; теоретические (б — ИК, з — КР) спектры кластера $[\text{Sb}_{10}\text{O}_{15}]$ (C_2)

Согласно расчетам, область от 750 до 300 см^{-1} является областью валентных колебаний, ниже 300 см^{-1} лежат деформационные колебания связей Sb—O. Большинство деформационных полос $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ имеют значительную полуширину и меньшую, чем у $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ интенсивность вследствие более низкой симметрии решетки (C_2). Ниже 165 см^{-1} в спектре $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ лежат решеточные колебания, при которых группировки $[\text{SbO}_3]$ совершают колебательные движения без изменения длин связей и собственных углов OSbO.

Результаты настоящей работы позволяют по колебательным спектрам идентифицировать кислородсодержащие соединения сурьмы(III) и контролировать их синтез.

Известные оксогалогениды сурьмы(III) можно разделить на две группы. Первая — простые оксогалогениды типа $\text{Sb}_k\text{O}_m\text{Hal}_n$, для которых известны основные физико-химические характеристики. Вторая группа — комплексные соединения типа $\text{M}_p\text{Sb}_k\text{O}_m\text{Hal}_n$, о которых в литературе встречаются лишь отрывочные сведения. Нашей задачей было определение условий образования соединений обоих типов, синтез оксофторидов, оксохлоридов и оксобромидов сурьмы(III), исследование их строения, морфологии и оптических свойств.

Был синтезирован ряд оксогалогенидов сурьмы(III) (табл. 3), использованные способы синтеза $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ и $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$ не были описаны ранее в литературе. Их достоинствами являются технологическое удобство и высокая чистота полученного вещества (до 98.5%).

Таблица 3. Способ получения и состав оксогалогенидов сурьмы(III)

Реагенты	Соотношение	Продукт реакции	Содержание основного вещества, %
$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{SbF}_3$	1 : 1	$\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$	98.5
$\text{H}_2\text{O} : \text{SbCl}_3$	30 : 1	$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	98.3
$\text{EtOH} : \text{SbCl}_3$	3 : 1	SbOCl	99.9
$\text{H}_2\text{O} : \text{SbBr}_3$ (в ацетоне)	избыток H_2O	$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$	98.1

Комплексные оксогалогениды MSb_2BrF_4O (M — K , Rb , NH_4) были получены в системах MBr — SbF_3 — H_2O при соотношении $MBr : SbF_3$ от $0.4 : 1$ до $3 : 1$. Продукты синтеза идентифицировали по данным химического и рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Соединение $NH_4Sb_2BrF_4O$ ранее не было описано в литературе

Взаимодействие в водных растворах бромидов калия, рубидия и аммония со фторидом сурьмы(III) приводит к образованию малорастворимых мелкодисперсных комплексных оксогалогенантимонитов состава MSb_2BrF_4O (1-я фракция), после отделения которых из раствора выпадают смешаннолигандные комплексы $MSbBrF_3$ (2-я фракция).

Записаны рентгенограммы синтезированных комплексов MSb_2BrF_4O , сняты их ИК и КР спектры. Характерной особенностью ИК спектров всех оксогалогенидных соединений сурьмы(III) является наличие в области $800—250\text{ см}^{-1}$ полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связей $Sb—F$, $Sb—Br$, $Sb—O$.

При помощи сканирующего электронного микроскопа получены микрофотографии синтезированных оксогалогенидов сурьмы(III), определена форма и размер частиц (рис. 5). Форма частиц индивидуальна для каждого соединения: в оксофториде $Sb_3O_2F_5$ частицы имеют форму многогранных призм и гексагональных пластин, оксохлорид $SbOCl$ образован преимущественно частицами кубической формы, $Sb_4O_5Cl_2$ — остроугольными плоскими частицами неправильной формы, либо октаэдрами и тригональными антипризмами. В соединении KSb_2BrF_4O частицы представляют собой тонкие пластины, объединенные в агрегаты, частицы $RbSb_2BrF_4O$ — удлинённые четырехгранники с выпуклыми образующими поверхностями, а $NH_4Sb_2BrF_4O$ — преимущественно октаэдры. Характерный размер кристаллов составляет от 5 до 20 мкм, хотя встречаются отдельные частицы от 2 до 200 мкм.



Рис. 5. Микрофотографии образцов оксогалогенидов сурьмы

Записаны спектры полного отражения соединений $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (в сравнении с реактивом $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$), $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$ и $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (M — K, Rb, NH_4) в диапазоне 190—900 нм. Общей для всех веществ особенностью является высокий (до 97%) коэффициент отражения в красной части видимого спектра и низкий (менее 30%) — в ультрафиолетовой, с резким, скачкообразным переходом между этими двумя областями.

Значения интегрального коэффициента отражения (r) и белизны (W), рассчитанные из спектров диффузного отражения, приведены в табл. 4. Соединения $Sb_4O_5Cl_2$, $Sb_8O_{11}Br_2$ и KSb_2BrF_4O характеризуются наибольшей отражающей способностью, значение $r \geq 91\%$. Значения белизны исследованных веществ находятся в диапазоне 67—88%, наибольшей белизной характеризуется оксобромид сурьмы $Sb_8O_{11}Br_2$.

Таблица 4. Интегральный коэффициент отражения (r) и белизна (W) оксогалогенидов сурьмы(III)

Соединение	r , %	W , %
$Sb_3O_2F_5$	85	67
$Sb_4O_5Cl_2$	93	83
$Sb_4O_5Cl_2$ (реактив)	93	79
$Sb_8O_{11}Br_2$	91	88
KSb_2BrF_4O	93	74
$RbSb_2BrF_4O$	86	—
$NH_4Sb_2BrF_4O$	45	—

Записаны дериватограммы синтезированных комплексных оксогалогенантимонатов(III) и бромотрифтороантимоната(III) аммония.

Соединение KSb_2BrF_4O в диапазоне температур 25—230 °С не претерпевает заметных изменений. При температуре 280—291 °С происходит плавление, дальнейшее нагревание сопровождается разложением вещества. К 450 °С потеря массы составляет около 15%.

Комплекс $RbSb_2BrF_4O$ начинает разлагаться при температуре выше 197 °С, при этом испаряются летучие продукты неидентифицированного состава. К 360 °С убыль массы составляет 6.2%. В диапазоне 360—400 °С продукт частичного разложения устойчив, около 404 °С наблюдается эндотермический эффект, после которого масса вновь уменьшается.

Соединение $NH_4Sb_2BrF_4O$ стабильно до температуры 223 °С, выше которой начинается его разложение, масса образца при этом неравномерно убывает. Разложение комплекса заканчивается к 230 °С, потеря массы составляет 19.6%. По данным ИК спектроскопии при разложении улетучиваются соединения

аммония (по-видимому, NH_4F), а в твердом остатке присутствуют кислородсодержащие соединения сурьмы(III).

Потеря воды соединением $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ начинается при температуре около 120°C . При более высокой температуре на кривой ДСК наблюдаются несколько минимумов, масса вещества уменьшается. Плавление вещества происходит в области $160\text{—}170^\circ\text{C}$.

Результаты термического исследования комплексных соединений $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$, $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ показывают, что данные вещества устойчивы до температур 230 , 197 и 223°C (503 K , 470 K , 496 K) соответственно. Дальнейшее нагревание веществ сопровождается их разложением.

Методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{19}F и импеданса был исследован характер ионной подвижности и проводимости в соединениях MSbClF_3 ($\text{M} — \text{K}$, NH_4) и $\text{NaSbHalF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hal} — \text{Cl}$, Br) в сопоставлении с гомолигандными фторидными аналогами.

Спектры ЯМР ^{19}F соединений $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области $150\text{—}470\text{ K}$ (температура плавления 478 и 433 K соответственно) показаны на рис. 6 б, в. Для сравнения там же приведены спектры ЯМР ^{19}F комплекса NaSbF_4 (рис. 6 а).

В соединении $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ асимметричная форма резонансной линии по фтору ($\Delta\text{H} \approx 41\text{ кГц}$) в области температур $290\text{—}390\text{ K}$ (рис. 6 б) обусловлена наличием структурно независимых атомов фтора в координационном полиэдре сурьмы $\text{SbF}_3\text{X}_2\text{E}$. Локальные движения во фторидной подрешетке этого соединения появляются лишь выше 400 K . При 430 K спектр ЯМР ^{19}F соединения $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит как минимум из трех компонент. Наблюдаемая трансформация спектра ЯМР ^{19}F связана с переходом от жесткой решетки к диффузии (минуя, по-видимому, ориентационную диффузию). Наиболее интенсивная узкая линия соответствует ионным движениям с высокими частотами корреляции, тогда как две оставшиеся компоненты принадлежат ионам фтора, не участвующим в трансляционной диффузии. Дальнейшие изменения в спектрах ЯМР ^{19}F выше 430 K вызваны разложением соединения.

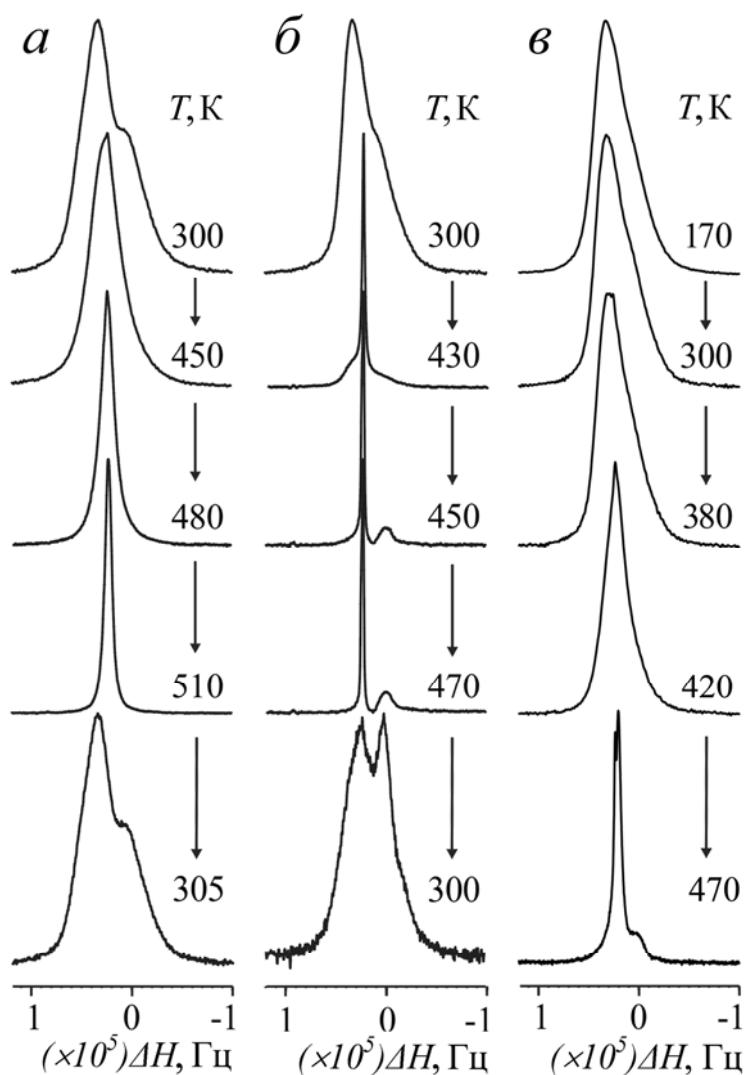


Рис. 6. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F в NaSbF_4 (а), $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) при изменении температуры

В соединении $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 150—380 К фторидная подрешетка остается жесткой (в терминах ЯМР), выше 380 К происходит сужение резонансной линии и изменение ее химического сдвига. При 470 К спектр ЯМР ^{19}F состоит как минимум из трех компонент разной ширины и интенсивности (рис. 6 в). Наиболее интенсивная узкая линия отвечает ионным движениям с высокими частотами корреляции, тогда как две оставшиеся компоненты соответствуют ионам фтора, не участвующим в трансляционной диффузии.

Сравнение спектров ЯМР ^{19}F соединений NaSbF_4 , $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что если в соединении NaSbF_4 выше 400 К наиболее вероятным видом локальных движений являются реориентации искаженных октаэдрических анионов SbF_4^- и переход к диффузии во фторидной подсистеме осуществляется выше 490 К,

то в соединении $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ диффузия атомов фтора (минуя стадию изотропного вращения) наблюдается уже при 400 К, а в $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — при 440 К после изотропного вращения комплексного аниона $\text{SbF}_3\text{X}_2\text{E}$.

Спектры ЯМР ^1H соединений $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ схожи между собой. В интервале температур 150—420 К спектр состоит из типичного пейковского дублета (рис. 7 а, б), характерного для кристаллизационной воды. Расстояние между компонентами дублета с повышением температуры уменьшается, что свидетельствует о появлении локальных движений молекул воды. Регистрация узкого сигнала, вероятно, связана с

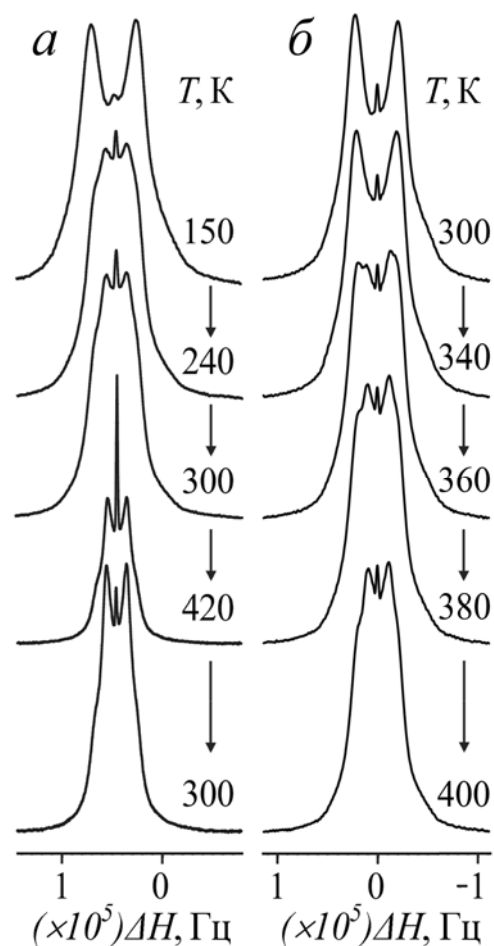


Рис. 7. Трансформация спектров ЯМР ^1H в $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) при изменении температуры

присутствием небольшого количества молекул свободной воды, которые «вымораживаются» при понижении температуры до 240 К. Рост интенсивности узкой компоненты выше 410 К связан с увеличением числа свободных молекул воды за счет перехода части молекул кристаллизационной воды из кристаллической решетки в свободное межслоевое пространство.

Таким образом, кристаллогидраты $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют свою специфику ионных движений. Если в соединении NaSbF_4 переход к диффузии во фторидной подсистеме осуществляется выше 490 К, то в соединении $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ диффузия атомов фтора (минуя стадию изотропного вращения) наблюдается выше 400 К, а в $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — начиная с 440 К, после изотропного вращения комплексного аниона.

В спектрах ЯМР ^{19}F соединения KSbClF_3 с повышением температуры от 300 до 430 К наблюдается сужение резонансной линии. Выше 435 К в спектрах ЯМР

появляется узкая компонента, интенсивность которой растет с повышением температуры. При 440 К спектр ЯМР состоит из трех резонансных линий. Вероятно, переход фторидной подсистемы от жесткой решетки к диффузии (за которую отвечает узкая компонента) проходит, минуя стадию реориентационных движений полиэдров $\text{SbF}_3\text{Cl}_3\text{E}$.

В спектре ЯМР ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ асимметричная форма резонансной линии обусловлена наличием разных позиций ионов фтора. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ практически аналогична описанной выше для комплекса KSbClF_3 (рис. 8). В области 150—410 К отсутствуют локальные (реориентационные) движения во фторидной подрешетке рассматриваемого соединения, за исключением небольшой доли диффузии ионов фтора, которая появляется выше 390 К.

В аммонийной подсистеме соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ в области температур 150—370 К характерными движениями являются изотропные реориентации тетраэдрических ионов аммония. Выше 395 К появляются диффундирующие ионы аммония, о чем свидетельствует узкая компонента в спектре ЯМР ^1H (рис. 9 б). При 440 К число диффундирующих ионов аммония составляет около 25% от общего числа ионов NH_4^+ в кристаллической решетке.

Ионная проводимость $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ была измерена в области температур 320—436 К. Максимальная проводимость σ составила $1.9 \cdot 10^{-3}$ См/см при 436 К. Однако, по-видимому, при данной температуре уже начинается плавление вещества.

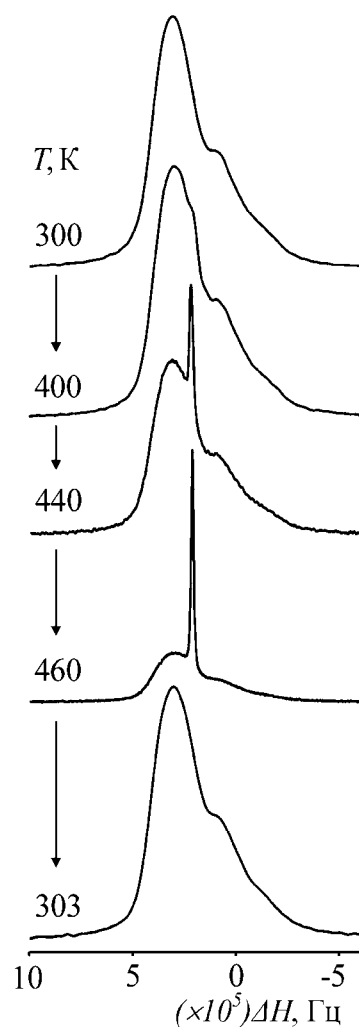


Рис. 8. Трансформация спектра ЯМР ^{19}F соединения KSbClF_3 при изменении температуры

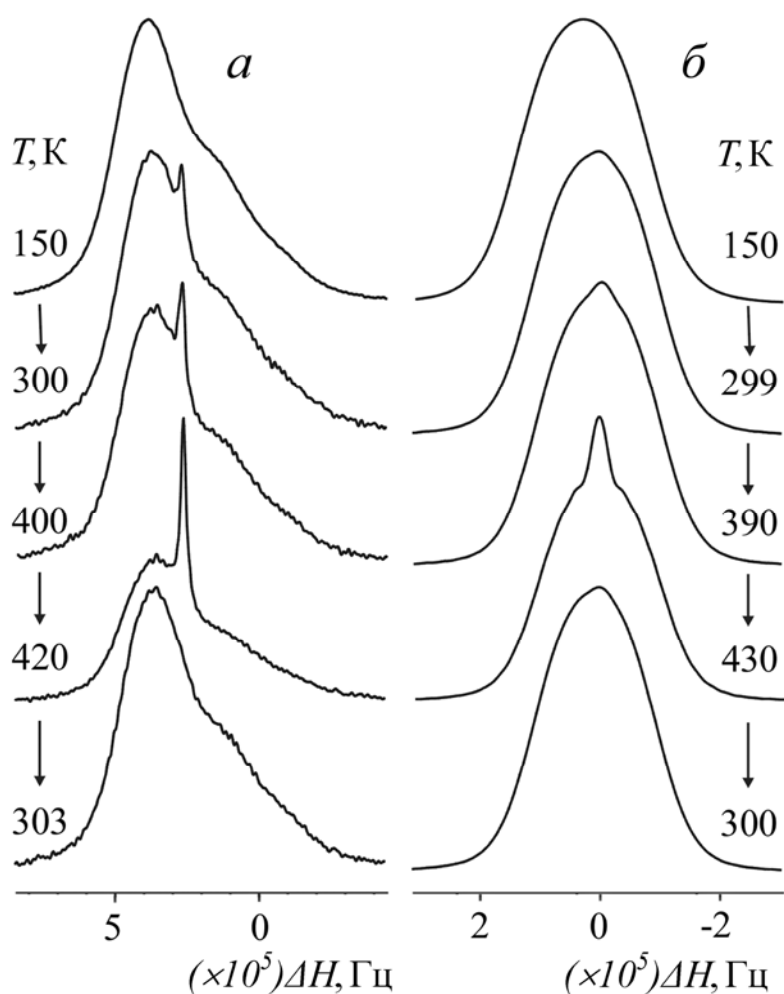


Рис. 9. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F (а) и ^1H (б) соединения $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ при изменении температуры

Резюмируя полученные результаты, можно сказать, что замена одного атома фтора атомом хлора в соединениях состава MSbF_4 (M — Na, K, NH_4) приводит как к структурной перестройке кристаллической решетки, так и к изменению характера ионных движений. Происходит понижение температуры плавления и уменьшение проводимости соединений с разнолигандным анионом $[\text{SbClF}_3]^-$.

Спектры ЯМР ^{19}F комплексных оксогалогенидов $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (M — K, Rb, NH_4) были записаны в диапазоне 150—500 К. В спектрах ЯМР ^{19}F соединения $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (рис. 10 а) в области температур 150—300 К наблюдается асимметричная линия, форма которой, вероятно, обусловлена наличием неэквивалентных позиций ионов фтора в структуре соединения и влиянием анизотропии хим. сдвига. Учитывая данные ЯМР для соединения KSb_2F_7 , можно предположить, что в области температур 150—300 К фторидная подрешетка соединения $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ остается жесткой (в терминах ЯМР). Уменьшение ширины

резонансной линии в диапазоне температур 300—500 К вызвано появлением реориентаций комплексного аниона $[\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}]^-$. Тем не менее, подвижность атомов фтора в данном соединении несколько меньше, чем в гомолигандном комплексе KSb_2F_7 .

Спектры ЯМР ^{19}F соединения $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (рис. 10 б), состоящие из асимметричной линии, ниже 250 К похожи на спектр гомолигандного аналога RbSb_2F_7 , в котором атомы фтора занимают жесткие позиции в кристаллической решетке. Выше 300 К начинается сужение спектра ЯМР, связанное, вероятно, с появлением ориентационной диффузии во фторидной подрешетке. С повышением температуры появляется вторая компонента, интенсивность которой растет по мере увеличения температуры. Вероятно, она принадлежит мобильным фторсодержащим группировкам, число которых растет по мере увеличения температуры.

Спектр ЯМР ^{19}F соединения $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ при 150 К (рис. 10 в) аналогичен спектрам комплексов $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ и $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$. С повышением температуры происходит сужение резонансной линии, а выше 470 К в спектре появляется узкая компонента, что свидетельствует о развитии диффузии во фторидной подрешетке. Спектр ЯМР при 470 К можно описать тремя компонентами,

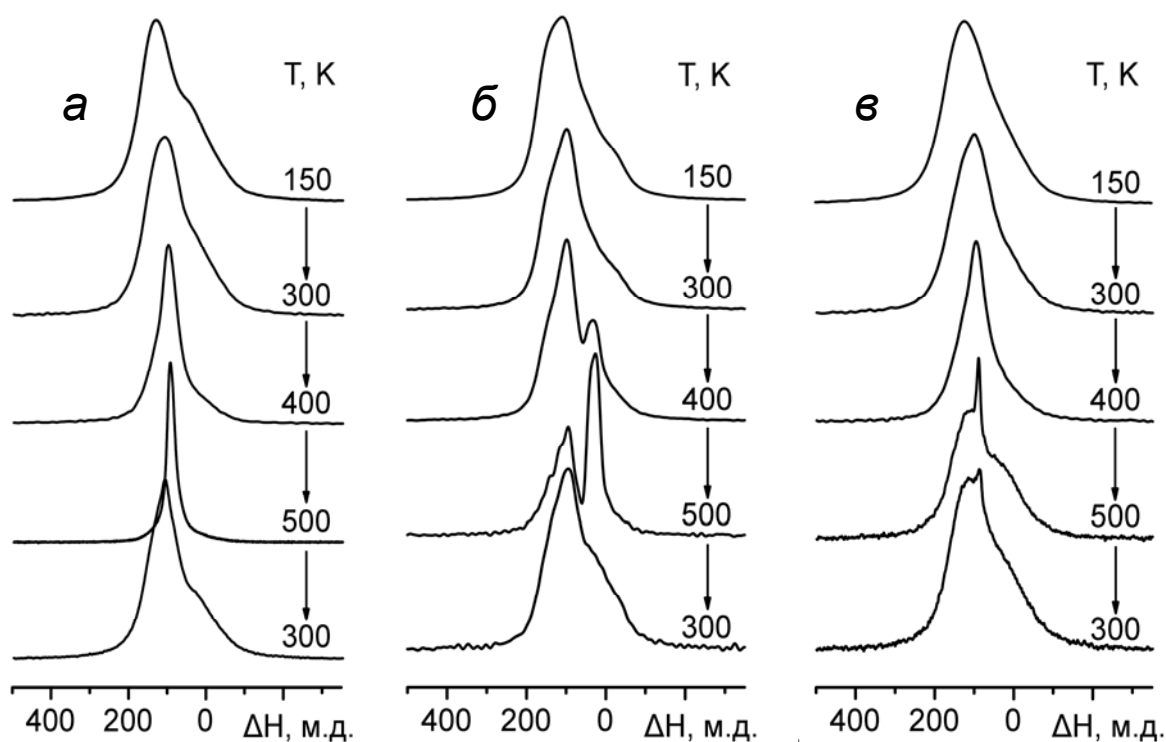


Рис. 10. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединений $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (а), $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (б) и $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (в) при изменении температуры

две из которых могут принадлежать фторсодержащим группировкам с разным динамическим состоянием. Интенсивность третьей (узкой) компоненты спектра ЯМР ^{19}F не превышает 3% общей площади спектра.

Сравнение физико-химических характеристик соединений MSb_2F_7 и $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ (M — K, Rb, NH_4) показывает, что при переходе от гомолигандных соединений к гетеролигандным происходит значительное уменьшение не только ионной подвижности, но и, по-видимому, ионной проводимости.

Выводы

1. Синтезировано семь образцов оксида сурьмы(III) из водных растворов SbF_3 , SbCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ путем гидролиза в присутствии NaHCO_3 , NH_4OH , H_3BO_3 и NaBO_2 , свойства которых изучены в сравнении с коммерческими образцами. С применением методов химического и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии (ИК, КР, ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$) установлена возможность получения из водных растворов чистого $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (путем гидролиза SbF_3 в растворе H_3BO_3), либо смеси α - и β -модификаций. Степень упорядоченности кристаллической решетки Sb_2O_3 , согласно данным ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, синтезированного путем гидролиза, ниже, чем реактивов (ширина сигналов ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ больше в 5—9 раз).
2. Выполнен квантовохимический расчет колебательных спектров оксида сурьмы(III) и сделано отнесение линий поглощения в спектрах α - и $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Полученные данные использованы для анализа колебательных спектров галогенидных соединений сурьмы(III). Предложен способ количественного определения фазового состава Sb_2O_3 на основании спектров КР.
3. Синтезированы из водных растворов простые оксогалогениды сурьмы(III) ($\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$) и комплексные галогенантимонаты(III) ($\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$, $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$). Соединение $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ получено впервые. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология полученных веществ и установлено, что размер частиц в зависимости от состава варьирует от 2 до 200 мкм. Соединения охарактеризованы методами ИК спектроскопии ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$), рентгенофазового анализа и термогравиметрии ($25\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$).
4. Изучены оптические свойства (записаны спектры полного отражения, рассчитаны светостойкость и белизна) оксида сурьмы(III), простых и

комплексных оксогалогенантимонатов(III) в области 190—900 нм. Установлено значительное поглощение для оксида и простых оксогалогенидов сурьмы(III) в диапазоне 190—290 нм. Отражение излучения в области 190—900 нм для α -Sb₂O₃ в 1.4 раза выше, чем для β -Sb₂O₃. Комплексные оксогалогенантимонаты(III) по сравнению с оксидом и простыми оксогалогенидами сурьмы(III) обладают большим поглощением в ультрафиолетовой области спектра. Белизна изученных веществ лежит в диапазоне от 58 до 88%. Показано, что по оптическим параметрам соединения Sb₃O₂F₅, Sb₄O₅Cl₂, Sb₈O₁₁Br₂ пригодны для использования в качестве пигментов-наполнителей, а KSb₂BrF₄O, RbSb₂BrF₄O, NH₄Sb₂BrF₄O — в качестве УФ-фильтров.

5. Методом ЯМР ¹⁹F, ¹H изучена ионная подвижность в гетеролигандных соединениях MSbClF₃ (M — K, NH₄), NaSbHalF₃·H₂O (Hal — Cl, Br), MSb₂BrF₄O (M — K, Rb, NH₄) в сравнении с их гомолигандными фторидными аналогами MSbF₄ и MSb₂F₇. Установлено, что гетеролигандные соединения сурьмы(III) отличаются от комплексных фтороантимонатов(III) меньшей температурой плавления (кроме NH₄Sb₂BrF₄O) и иным характером ионных движений, определены температуры плавления и начала диффузии во фторидной подрешетке.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Кавун В.Я., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б. Ионная подвижность в хлорофторидных комплексах сурьмы(III) // Известия Академии наук. Серия химическая. 2008. № 7. С. 1353—1357.
2. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А., Кузнецов С.И., Полякова Н.В., Марченко Ю.В. Фазовый состав оксида сурьмы(III) разного происхождения // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 4. С. 452—458.
3. Войт Е.И., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. Исследование оксида сурьмы(III) методами колебательной спектроскопии и квантовой химии // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50, № 1. С. 66—72.

4. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Галкин К.Н. Оксогалогениды сурьмы(III): синтез, морфология и оптические свойства // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 125—128.
5. Земнухова Л.А., Ткаченко И.А., Панасенко А.Е., Кавун В.Я. Ионная подвижность в комплексных фторсодержащих соединениях сурьмы(III) // Сборник трудов III Международного сибирского семинара ISIF-2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов. Владивосток : Рея, 2008. С. 178—181.
6. Panasenko A.E., Kavun V.Y., Slobodyuk A.B., Zemnukhova L.A. Ion mobility, structure and ionic conductivity in sodium, potassium and ammonium complex chlorotrifluoroantimonates(III) as probed by ^1H , ^{19}F NMR and impedance spectroscopy // 18th International Symposium on Fluorine Chemistry. Abstracts. Bremen, 2006. P. 361.
7. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. Физико-химические особенности свойств и строения оксида сурьмы(III) // Четвертый международный симпозиум "Химия и химическое образование". Сборник научных трудов. Владивосток : Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. С. 96.
8. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. Особенности физико-химических свойств оксида сурьмы(III) // 10-й Международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов". Труды симпозиума. Ч. 3. Ростов-на-Дону, 2007. С. 20—22.
9. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. Особенности физико-химических свойств оксида сурьмы(III) // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии : т. 2. М. : Граница, 2007. С. 444.
10. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. Строение и оптические свойства оксогалогенидов сурьмы(III) // Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». Омск, 2008. С. 172.