

УДК 546.863.31:548.73:543.422:541.67

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА СУРЬМЫ(III) РАЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2009 г. А. Е. Панасенко*, Л. А. Земнухова*, Л. Н. Игнатьева*, Т. А. Кайдалова*,
С. И. Кузнецов**, Н. В. Полякова*, Ю. В. Марченко*

*Институт химии ДВО Российской академии наук, Владивосток

**Институт элементоорганических соединений им. Н.С. Несмеянова Российской академии наук, Москва
e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 30.01.2008 г.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-, КР- и ЯКР-^{121,123}Sb спектроскопии определен фазовый и изотопный состав ряда образцов оксида сурьмы(III), включающего синтезированные гидролизом фторидных и хлоридных соединений сурьмы(III) и торговые реактивы. Показано, что Sb_2O_3 , полученный из водных растворов, состоит из валентинита или смеси валентинита и сенармонтита.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид сурьмы(III) широко используется для увеличения термо- и огнестойкости, светорассеяния материалов, придания им проводимости, в производстве катализаторов, сорбентов [1, 2]. Также оксид сурьмы(III) применяют при изготовлении красок, полимеров, резинотехнических изделий, стекол и эмалей как стойкий белый пигмент, УФ-фильтров. Продолжаются исследования по созданию на основе оксида сурьмы(III) новых перспективных материалов, в том числе наноразмерных [3, 4].

Возможность применения Sb_2O_3 в некоторых случаях определяется строением данного соединения. Существуют две полиморфные модификации оксида сурьмы(III): кубическая (α -модификация, сенармонтит [5]) и орторомбическая (β -модификация, валентинит [6]). Различия в их строении обуславливают различие физико-химических свойств. Так, в ближней УФ-области поглощение α -модификации в несколько раз выше, чем β - Sb_2O_3 [7]. Для получения магнитного диоксида хрома, используемого в производстве магнитных лент для звуко- и видеозаписи, используется только кубическая форма Sb_2O_3 [8]. Однако в настоящее время оксид сурьмы(III), выпускаемый промышленностью, практически не стандартизируется по фазовому составу.

Известно несколько способов получения оксида сурьмы(III): обжиг сульфида сурьмы Sb_2S_3 или сурьмосодержащей руды, окисление металлической сурьмы и гидролиз хлорида сурьмы(III) [2–4, 9, 10]. При этом закономерности образования кубической или орторомбической формы оксида сурьмы(III) в процессе гидролиза мало изучены.

Цель данной работы – исследование фазового состава ряда образцов оксида сурьмы(III), полученных гидролизом хлоридных и фторидных соедине-

ний сурьмы(III), и определение количественного содержания в них полиморфных модификаций. Сведения о морфологии частиц и оптических свойствах этих образцов описаны в [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали торговые реактивы, а также образцы Sb_2O_3 , синтезированные нами путем гидролиза хлор- и фторсодержащих соединений Sb^{3+} [11] в растворе $NaHCO_3$ по методике [9] или в растворах H_3BO_3 , $NaBO_2$ или NH_4OH .

Полученный в результате синтеза осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре. Номера образцов и их происхождение приведены в табл. 1.

Содержание основного вещества в продукте реакции определяли броматометрическим титрованием с точностью 0.5% [12]. Концентрацию примесных элементов устанавливали методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии с полным отражением на приборе TXRF 8030C. Фазовый состав вещества изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в CuK_{α} -излучении. ИК-спектры образцов регистрировали в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле при комнатной температуре с использованием фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21. Спектры КР получали на КР-спектрометре TriVista. Точность определения положения полос ИК- и КР-спектров $\pm 1\text{ см}^{-1}$. Спектры ЯКР ^{121,123}Sb образцов Sb_2O_3 снимали на спектрометре ИСШ-2-13 при 77 и 296 К. Значения константы квадрупольной связи и параметра асимметрии (η) градиента электрического поля (ГЭП) ядер сурьмы рассчитывали согласно [13].

Таблица 1. Содержание Sb_2O_3 в исследованных образцах и их фазовый состав

№	Производитель реактива	Sb_2O_3 , мас. %	Фазовый состав (РФА)	В или С, мас. % (КР-спектры)
1	“Реахим”*	92.6	В С	80 20
2	“Нева Реактив” (“ч.”)	96.8	В С	53 47
3	Merck (“chem. pure”)	99.4	С	100

Лабораторный синтез

	Соединение Sb(III)	Раствор			
4	$SbCl_3$ (“ос. ч.”)	$NaHCO_3$ [9]	97.9	В С	96 4
5	Отходы синтезов комплексных соединений Sb(III) [11]	$NaHCO_3$	97.9	В	100
6	$SbCl_3$ (“ос. ч.”)	H_3BO_3	98.4	В	100
7	$SbCl_3$ (“ос. ч.”)	$NaBO_2$	97.7	В С	68 32
8	$SbCl_3$	NH_4OH	97.5	В	100
9	SbF_3 (“ч.”)	NH_4OH	99.6	В С	75 25
10	$(NH_4)_2SbF_5$ [11]	NH_4OH	98.0	В С	78 22

Примечание. С – сенармонтит, В – валентинит.

* Квалификация реактива производителем не указана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура сенармонтита описывается молекулярными единицами Sb_4O_6 , в которых мостиковые атомы кислорода находятся в вершинах октаэдра, а атомы сурьмы расположены снаружи от четырех его граней. В орторомбической модификации структура построена из бесконечных двойных цепей, образованных координационными тетраэдрами, объединенными атомами кислорода [5, 6].

Содержание основного вещества в разных образцах составляет от 92.6 до 99.6% (табл. 1). Установлены концентрации примесных элементов, присутствующих во всех образцах (%): Fe, Pb – $(1.3-92) \times 10^{-3}$; Ni, Cu – $(0.6-8) \times 10^{-3}$; Cr, Mn, Co, Zn – $(1-4) \times 10^{-3}$.

Методом РФА показано, что один образец состоит полностью из сенармонтита (3), и три – из валентинита (5, 6, 8), а остальные (1, 2, 4, 7, 9 и 10) представляют собой смесь двух кристаллических модификаций (см. табл. 1).

Описанные в литературе спектры ИК [8, 14] и КР [14] сенармонтита и валентинита несколько различаются, что обусловлено, по-видимому, тех-

ническими особенностями приборов и недостаточной фазовой чистотой образцов. В табл. 2 приведены полученные нами колебательные частоты Sb_2O_3 исследуемых веществ в сопоставлении с литературными данными.

На рис. 1 и 2 показаны ИК- и КР-спектры чистых модификаций Sb_2O_3 и их смеси, содержащей сенармонтит и валентинит в соотношении 1.5 : 1. Видно, что ИК- и КР-спектры кристаллических модификаций оксида сурьмы(III) различны настолько, что монофазные образцы (3, 5, 6, 8) могут использоваться для идентификации фаз. О фазовом составе остальных образцов можно судить по интенсивностям полос каждой из фаз.

Для количественного определения фазового состава исследуемых образцов были приготовлены смеси с известным соотношением сенармонтита и валентинита. Затем в КР-спектрах были измерены соотношения интенсивностей полос при 198 и 146 cm^{-1} , отражающих содержание сенармонтита и валентинита соответственно. Зависимость отношения интенсивностей указанных полос от соотношения фаз приведена на рис. 3.

Таблица 2. Колебательные частоты Sb_2O_3 по данным [8, 14] (I) и результатам настоящей работы (II)

$\nu, \text{см}^{-1}$							
КР				ИК			
С		В		С		В	
I	II	I	II	I	II	I	II
84–87	92 ср.		42 сл.	675–690		455	440 с.
121–124	127 сл.	71	81 сл.	740–746	741 с.	488	
192–197	198 с.	103	111 сл.	957–960	955 ср.	540	542 ср.
256–261	263 с.	140	146 с.			585	589 ср.
359–364	367 сл.	194	192 ср.				688 с.
375–381	383 ср.	223	223 с.			740	720 сл.
452–458	460 ср.		229 сл.				
717–722		269	263 сл.				
		294	291 сл.				
			303 с.				
		449	450 ср.				
		502	498 сл.				
			509 с.				
		602	603 ср.				
		690					

Примечание. В – валентинит, С – сенармонтит;
с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

Таблица 3. Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ кристаллических модификаций Sb_2O_3

Мо- дифи- кация	Т, К	Частота, МГц					$\eta, \%$	e^2Qq , МГц		Источник
		^{121}Sb		^{123}Sb				^{121}Sb	^{123}Sb	
		$\frac{1/2 \xleftrightarrow{\nu_1} 3/2}$	$3/2 \xleftrightarrow{\nu_2} 5/2$	$\frac{1/2 \xleftrightarrow{\nu_3} 3/2}$	$3/2 \xleftrightarrow{\nu_4} 5/2$	$5/2 \xleftrightarrow{\nu_5} 7/2$				
С	77	83.221	166.430	50.506	100.996	151.490	0.6	554.78	706.97	Наши данные
		83.21	166.45	50.51	101.1	151.89	0	554.8	707.1	[13, 15]
	296	82.66	165.33	50.19	100.41	150.54	0	551.1	702.7	[13, 15]
В	77	91.97	158.52	68.30	93.49	145.91	36	541.4	690.0	[13, 16]
	296	91.41	157.82	66.98	91.96	143.45	35.80	538.88	689.0	Наши данные

Примечание. В – валентинит, С – сенармонтит; η – параметр асимметрии.

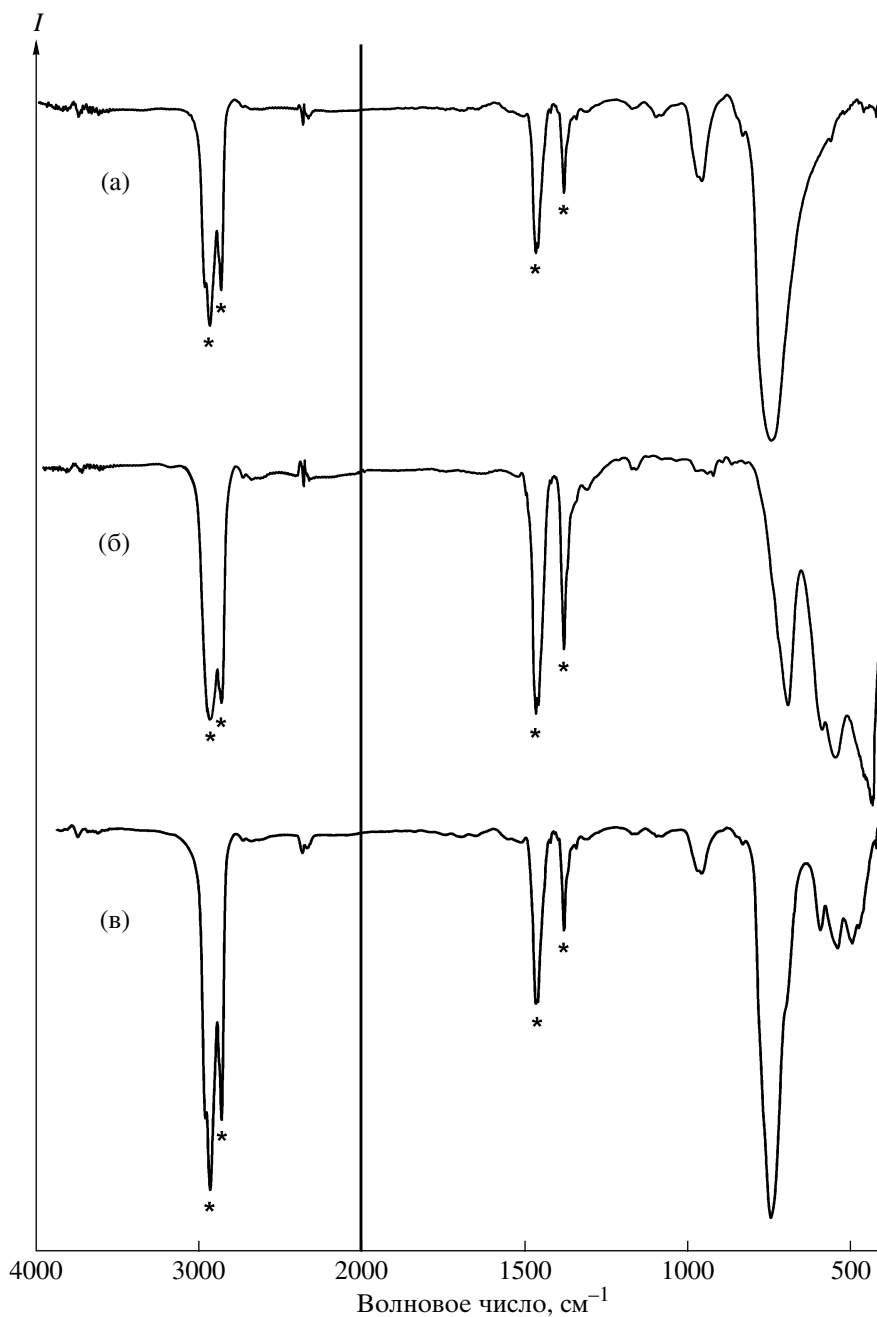


Рис. 1. ИК-спектры сенармонита (а), валентинита (б), образца с соотношением фаз сенармонита и валентинита 1.5 : 1 (в) (звездочкой отмечены полосы поглощения вазелина).

Используя полученный график и соотношения интенсивностей выделенных полос в спектрах КР оксида сурьмы(III), состоящего из смеси двух фаз, был установлен фазовый состав образцов 1, 2, 4, 7, 9 и 10 (табл. 1).

В дополнение к полученным данным для детального исследования структурных особенностей образцов Sb_2O_3 , содержащих квадрупольные ядра ^{121}Sb и ^{123}Sb со спинами 5/2 и 7/2 соответственно, был использован также метод ЯКР [13].

Спектр ЯКР $^{121,123}Sb$ кубической модификации оксида сурьмы(III) изучен в [13, 15], а орторомбической – в [13, 16]. Согласно полученным данным, параметр асимметрии тензора ГЭП в сенармоните равен нулю при 77 и 296 К, а валентинита при 77 К – 36% (при 296 К данных нет). Проведенный поиск сигналов ЯКР в исследуемых образцах оксида сурьмы(III) позволил определить все параметры для валентинита при 296 К и уточнить значение параметра асимметрии тензора ГЭП ядер

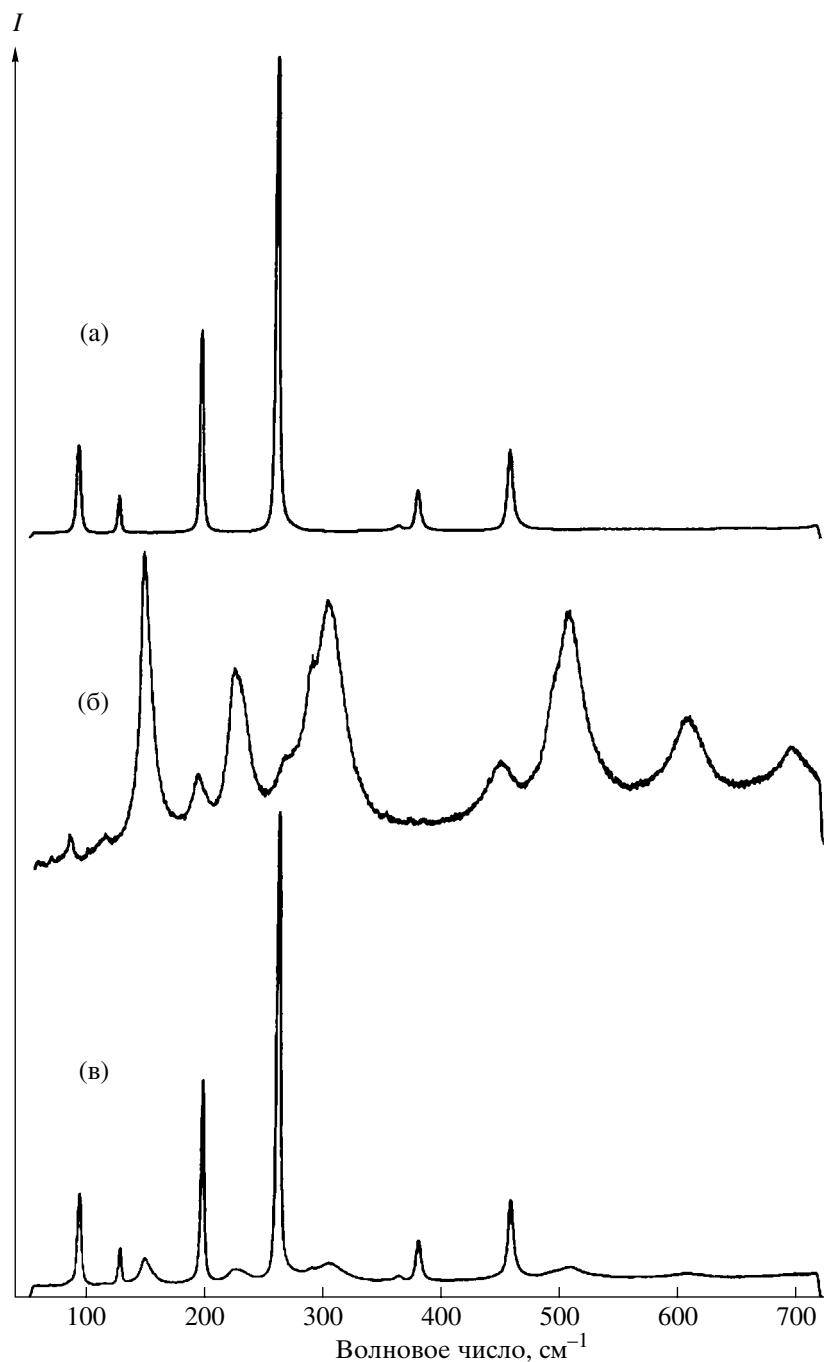


Рис. 2. Спектры КР сенармонита (а), валентинита (б), образца с соотношением фаз сенармонита и валентинита 1.5 : 1 (в).

сурьмы в сенармоните при 77 К, который отличен от нуля и равен 0.6%. Полученные результаты приведены в табл. 3 и не противоречат рентгеноструктурным данным.

Фазовые переходы в области 77–296 К, характерные для многих соединений сурьмы(III) [11], в валентините и сенармоните отсутствуют, о чем свидетельствует незначительное понижение частот ЯКР с ростом температуры в соответствии с

теорией Байера–Кушиды [13]. Атомы сурьмы всех исследованных образцов Sb_2O_3 содержат оба природных изотопа. Следует отметить, что в нашей практике встречались реактивы Sb(III) , например SbF_3 , содержащие только изотоп ^{123}Sb .

В табл. 4 приведены значения интенсивности сигналов ЯКР и ширины наблюдаемой резонансной линии, которая обусловлена главным образом разбросом резонансных частот ЯКР по объему об-

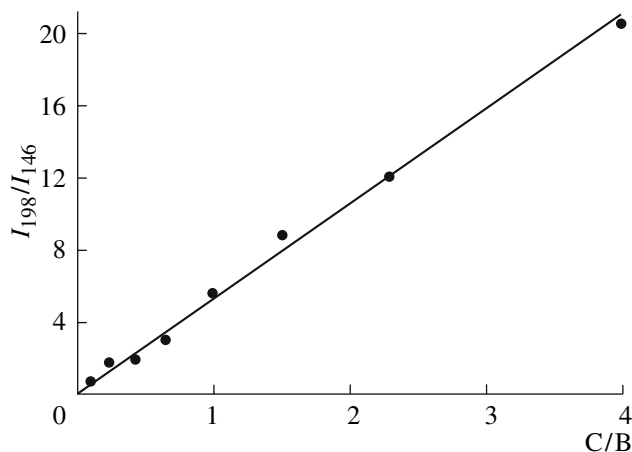


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей полос сенармонита (I_{198}) и валентинита (I_{146}) в КР-спектрах оксида сурьмы(III) от соотношения концентраций сенармонита и валентинита в соединении (C/V).

разца из-за дефектов кристаллической решетки и позволяет получить сведения о степени упорядоченности кристаллической решетки [13]. Анализ спектров ЯКР показывает также, что кристаллическая решетка сенармонита в образцах 2 и 3 и валентинита в образце 2 хорошо упорядочена, так как ширина линий 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 сенармонита.

Кристаллы Sb_2O_3 (образцы 4, 6, и 7), у которых ширина линий ЯКР изменяется в диапазоне 200–420 кГц, менее упорядочены, и чем больше шири-

на линии ЯКР, тем больше дефектов имеется в кристаллической решетке.

Таким образом, полученные данные показывают, что фазовый состав оксида сурьмы зависит от способа его синтеза. В результате гидролиза отходов лабораторного синтеза комплексных соединений сурьмы(III) в растворе $NaHCO_3$ и $SbCl_3$ в растворе H_3BO_3 или NH_4OH получается однофазный продукт (валентинит), а при гидролизе $SbCl_3$ в растворе $NaHCO_3$ образуется преимущественно валентинит с примесью малых количеств сенармонита. Гидролиз $SbCl_3$ в растворе $NaBO_2$, а также SbF_3 и $(NH_4)_2SbF_5$ в растворе NH_4OH приводит к образованию оксида сурьмы(III), состоящего из смеси двух модификаций Sb_2O_3 .

Таблица 4. Интенсивность (с/ш) и ширина ($\Delta\nu$) сигналов ЯКР переходов $\pm(1/2 \longleftrightarrow 3/2)$ для ^{121}Sb и $\pm(3/2 \longleftrightarrow 5/2)$ для ^{123}Sb и соотношение их интенсивности

№ образца (по табл. 1)	Фаза	^{121}Sb		^{123}Sb		Соотношение интенсивности сигналов С и В
		с/ш	$\Delta\nu$, кГц	с/ш	$\Delta\nu$, кГц	
1	С	6	100	10	80	(3–2) : 1
	В	2	180	5	160	
2	С	15	40	30	50	(5–3) : 1
	В	3	80	10	80	
3	С	40	60	40	60	1 : 0
	В	Сигналы отсутствуют				
4	С	Сигналы отсутствуют				0 : 1
	В	3	320	5	340	
6	С	Сигналы отсутствуют				0 : 1
	В	4	360	8	420	
7	С	5	200	8	200	2.5 : 1
	В	2	320	3	320	

Примечание. В – валентинит, С – сенармонит; с/ш – сигнал/шум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА и ИК-, КР- и ЯКР-^{121,123}Sb спектроскопии изучен фазовый состав образцов Sb₂O₃, синтезированных путем гидролиза соединений сурьмы(III) в растворах различного состава, и торговых реактивов.

Показано, что в зависимости от условий гидролиза продуктом реакции является орторомбический оксид сурьмы(III) либо смесь кубической и орторомбической форм, кристаллические решетки которых содержат разное количество дефектов.

Уточнены значения максимумов полос поглощения в ИК- и КР-спектрах обеих модификаций и количественно определен фазовый состав исследуемых образцов.

Определены параметры ЯКР для валентинита при 296 К и для сенармонита при 77 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодежного гранта ДВО (06-III-B-04-110).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye C., Meng G., Zhang L. et al. A Facile Vapor-Solid Synthetic Route to Sb₂O₃ Fibrils and Tubules // Chem. Phys. Lett. 2002. № 363. P. 34–38.
2. Zhang Y., Li G., Zhang J., Zhang L. Shape-Controlled Growth of One-Dimensional Sb₂O₃ Nanomaterials // Nanotechnology. 2004. № 15. P. 762–765.
3. Liu Y., Zhang Y., Zhang M., et al. Preparation of Nanocrystalline Antimony Oxide Powders by Use of γ -Ray Radiation-Oxidization Route // Mater. Sci. Eng., B. 1997. V. 49. P. 42–45.
4. Guo L., Wu Z., Liu T. et al. Synthesis of Novel Sb₂O₃ and Sb₂O₅ Nanorods // Chem. Phys. Lett. 2000. № 318. P. 49–52.
5. Svensson Ch. Refinement of the Crystal Structure of Cubic Antimony Trioxide, Sb₂O₃ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1975. V. 31. P. 2016–2018.
6. Svensson Ch. The Crystal Structure of Orthorhombic Antimony Trioxide, Sb₂O₃ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1974. V. 30. P. 458–461.
7. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. Особенности физико-химических свойств оксида сурьмы(III) // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. М.: Граница, 2007. С. 444.
8. Карлов В.П., Бутузов Г.Н., Доброхотова Т.Ф. Получение и некоторые свойства оксалата сурьмы(III) // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 8. С. 2145–2146.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 346–352.
10. Химическая энциклопедия. Т. 4 / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 1294 с.
11. Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. ^{121,123}Sb and ²⁰⁹Pb Nuclear Quadrupole Resonance Study of Complex Compounds of Antimony(III) and Bismuth in the Temperature Range 77–400 K // Z. Naturforsch., A. 1998. V. 53. P. 573–584.
12. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 222 с.
13. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
14. Cody C.A., DiCarlo L., Darlington R.K. Vibrational and Thermal Study of Antimony Oxides // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 6. P. 1572–1576.
15. Semin G.K., Boguslavsky A.A. NQR Determination of Local Magnetic Fields in Senarmonite (Sb₂O₃) // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 251. P. 250–251.
16. Сафин И.А. Ядерный квадрупольный резонанс в некоторых соединениях мышьяка, сурьмы и висмута // Журн. структур. химии. 1963. № 4. P. 267–269.