

Панасенко Александр Евгеньевич

В 1998–2000 гг. проходил заочное обучение в открытом лице Всероссийской заочной многопредметной школы Московского государственного университета по специальности «химия». В 2000 г. занял второе место на краевой олимпиаде по химии и был зачислен на химический факультет Дальневосточного государственного университета. С третьего курса занимается исследовательской работой в Институте химии ДВО РАН, где выполнил курсовую работу за 4-й курс и дипломную по теме «Неравномерный рост медных осадков из сульфатного электролита с тиомочевинной» под руководством к.х.н. Л.А.Кузнецовой. Специализацию проходил на кафедре физической химии ДВГУ. С 2005 г. работает в лаборатории химии редких металлов ИХ ДВО РАН. Область научных интересов – кислород- и галогенсодержащие соединения трехвалентной сурьмы. Под руководством д.х.н. Л.А.Земнуховой подготовлена к защите диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Имеет 3 опубликованные статьи, участвовал в работе пяти международных (Москва, Бремен, Ростов-на-Дону, Владивосток) и четырех российских (Владивосток, Омск) конференций.



УДК 546.863

А.Е.ПАНАСЕНКО, Л.А.ЗЕМНУХОВА, К.Н.ГАЛКИН

Оксогалогениды сурьмы(III): синтез, морфология и оптические свойства

Синтезирован ряд оксогалогенидов сурьмы(III) состава $Sb_kO_mHal_n$ и оксогалогенантимонатов(III) состава MSb_2BrF_4O ($M - K, Rb, NH_4$). С помощью сканирующего электронного микроскопа получены микрофотографии данных веществ. Записаны спектры полного отражения в диапазоне 190–900 нм, рассчитаны значения интегрального коэффициента отражения и белизны.

Ключевые слова: сурьма(III), оксогалогениды, комплексные соединения, спектры отражения, оптические свойства, микрофотографии.

Synthesis, morphology, and optical properties of antimony (III) oxohalides. A.E.PANASENKO, L.A.ZEMNUKHOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), K.N.GALKIN (Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok).

ПАНАСЕНКО Александр Евгеньевич – младший научный сотрудник, ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ГАЛКИН Константин Николаевич – младший научный сотрудник (Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток). E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

A number of antimony (III) oxohalides $Sb_kO_mHal_n$ and oxohalogenantimonates (III) MSb_2BrF_4O ($M - K, Rb, NH_4$) was synthesized. Photos of these agents were made using a scanning electron microscope. Full reflection spectra were recorded in 190–900 nm range. Integral coefficients of reflection and whiteness were calculated.

Key words: antimony (III), oxohalides, complex compounds, reflection spectra, optical properties, SEM images.

В настоящее время оксогалогениды сурьмы(III) состава $Sb_kO_mHal_n$ и $M_pSb_kO_mHal_n$ (Hal – галогены, M – щелочные металлы или аммоний) применяются в виде наполнителей и добавок к полимерам, стеклам, краскам в качестве антипиренов, пигментов, пластификаторов, допирующих веществ [2–5]. Вещества данного класса перспективны для создания новых материалов с нелинейными электрическими и оптическими свойствами, однако их физико-химические свойства мало изучены. Целью настоящей работы был синтез и изучение строения, морфологии и оптических свойств оксогалогенидов сурьмы(III) различного состава.

Синтез всех соединений проводили при комнатной температуре, продукты реакции идентифицировали методами химического, рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализа, а также по данным атомно-эмиссионной спектроскопии.

Оксофторид $Sb_3O_2F_5$ получали гидролизом SbF_3 в растворе уксусной кислоты, оксохлориды $Sb_4O_5Cl_2$ и $SbOCl$ – гидролизом $SbCl_3$ в дистиллированной воде и взаимодействием $SbCl_3$ с этанолом соответственно, оксобромид $Sb_8O_{11}Br_2$ – при гидролизе раствора $SbBr_3$ в ацетоне. В системах $MBr-SbF_3-H_2O$ ($M - K, Rb, NH_4$) были получены оксогалогенантимонаты(III), состав которых соответствует формуле MSb_2BrF_4O (тип соединения MSb_2X_7). Почти все вещества представляют собой мелкодисперсные порошки белого цвета, за исключением желтого $RbSb_2BrF_4O$ и оранжевого $NH_4Sb_2BrF_4O$.

При помощи сканирующего электронного микроскопа получены микрофотографии образцов (рис. 1), установлено, что частицы $Sb_4O_5Cl_2$ имеют форму октаэдров либо тригональных антипризм размером 2–40 мкм, $SbOCl$ – преимущественно кубов с диагональной штриховкой граней, размер 5–20 мкм. Оксофторид $Sb_3O_2F_5$ состоит из гексагональных пластинок толщиной около 10 мкм и вытянутых многогранных призм, достигающих 200 мкм. В соединении KSb_2BrF_4O частицы представляют собой тонкие (менее 1 мкм) прямоугольные и ромбические пластины размером до 20 мкм, объединенные в ажурные агрегаты неправильной формы. Частицы $RbSb_2BrF_4O$ – удлиненные четырехгранники длиной 10–20 мкм, поперечный размер которых 2–5 мкм, а $NH_4Sb_2BrF_4O$ – октаэдры 2–4 мкм и сростки из тонких (около 0,3 мкм) игл и пластинок.

Записаны спектры полного отражения (R) синтезированных нами соединений $Sb_3O_2F_5$, $Sb_4O_5Cl_2$ (в сравнении с промышленным образцом $Sb_4O_5Cl_2$), $Sb_8O_{11}Br_2$ и MSb_2BrF_4O ($M - K, Rb, NH_4$) в диапазоне 190–900 нм (рис. 2). Общей для всех веществ особенностью является высокий (до 97%) коэффициент отражения в красной части видимого спектра и низкий (менее 30%) – в ультрафиолетовой.

Для оксофторида $Sb_3O_2F_5$ в диапазоне длин волн λ 900–400 нм коэффициент отражения уменьшается плавно от 90 до 74%, а затем скачкообразно (в виде двух ступеней при 360 и 280 нм) до 12% (рис. 2а). Минимум отражения находится при длине волны 250 нм, а с уменьшением длины волны отражение возрастает до 21%.

В спектре синтезированного нами $Sb_4O_5Cl_2$ с уменьшением длины волны (в диапазоне 900–360 нм) коэффициент отражения постепенно уменьшается с 98 до 90%, а в области 330–340 нм происходит резкое падение R до 18%. При смещении в сторону меньших длин волн отражение увеличивается до 30%. Спектр реактивного $Sb_4O_5Cl_2$ незначительно отличается от спектра данного оксохлорида, полученного нами главным образом меньшим значением R в ультрафиолетовой области.

Как видно из спектра оксобромида $Sb_8O_{11}Br_2$, в диапазоне 900–380 нм его коэффициент отражения практически не зависит от длины волны. Скачкообразное уменьшение R происходит в области 330–360 нм, и до 190 нм значение коэффициента отражения остается очень низким – около 7%.

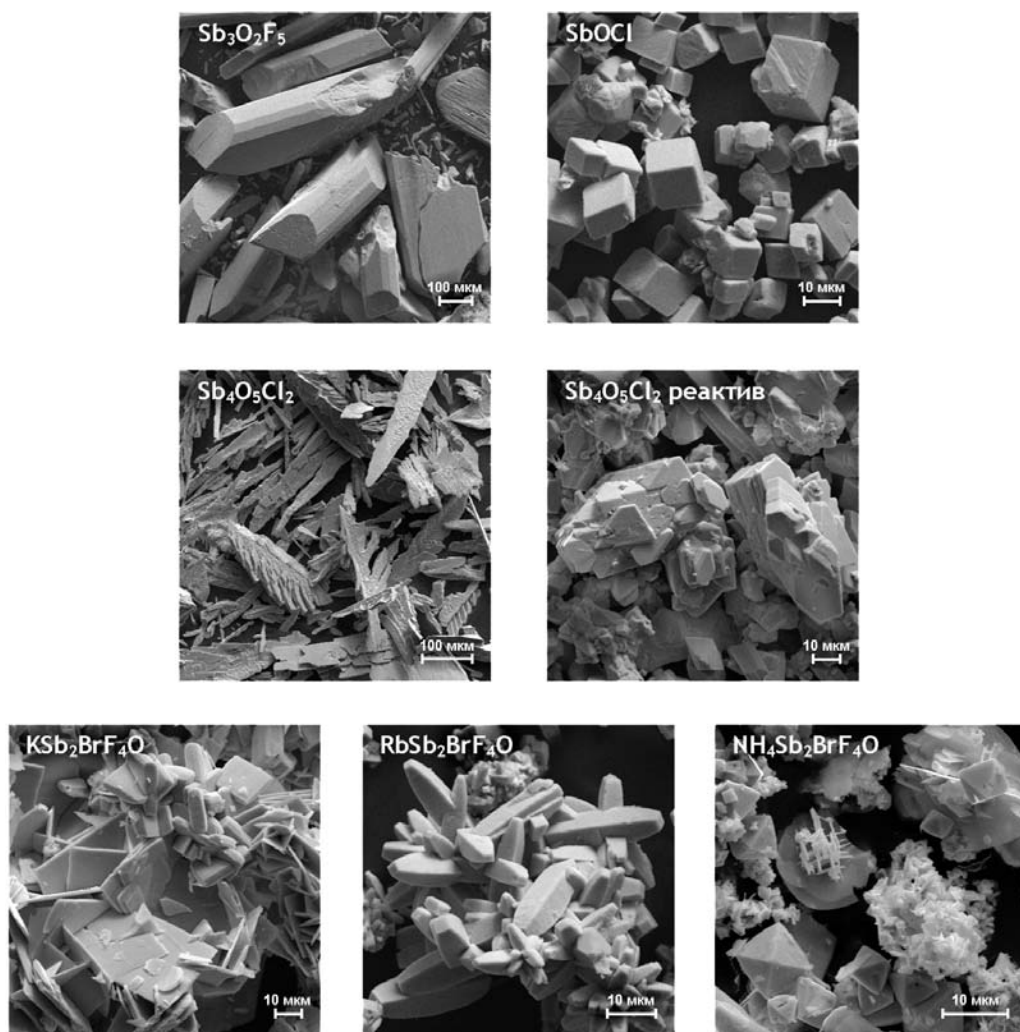


Рис. 1. Микрофотографии образцов оксогоалогенидных соединений сурьмы(III)

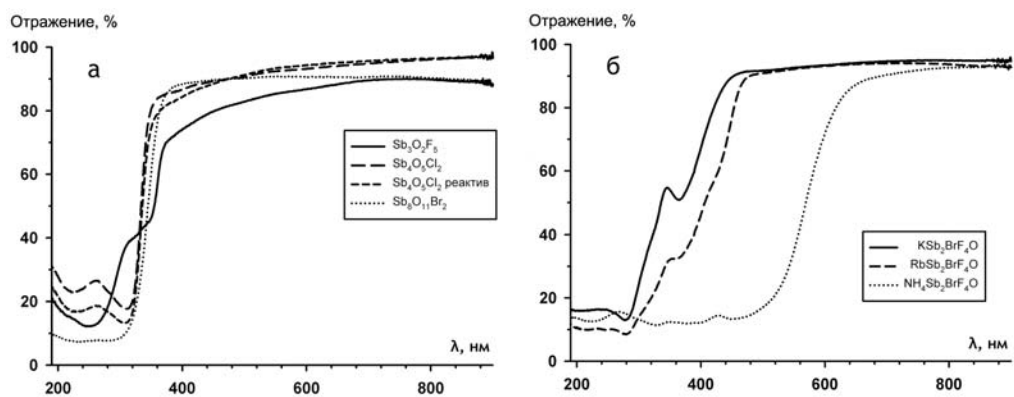


Рис. 2. Спектры отражения оксогоалогенидов сурьмы (а) и оксогоалогенантимонатов(III) (б)

В спектре отражения комплексного оксогалогенантимоната(III) калия $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ участок 900–450 нм практически горизонтальный, в диапазоне 450–280 нм происходит резкое уменьшение R с одним промежуточным максимумом при 350 нм (рис. 2б). При длинах волн 270–190 нм отражение составляет около 16%. Спектр соединения $\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ в целом похож на спектр его аналога с катионом калия, за исключением того, что промежуточный максимум менее выражен и при $\lambda = 480$ –190 нм отражение на 10–20% ниже. Для соединения $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ уменьшение R начинается уже при 660 нм, и в диапазоне 460–190 нм коэффициент отражения остается практически постоянным – 12–15%.

Значения белизны (W) и интегрального коэффициента отражения (r), рассчитанные из спектров диффузного отражения описанных веществ, приведены в таблице. Расчет проводили по стандартным формулам [1]:

$$W = 2 \cdot R_{430} - R_{670},$$

$$r = \sum_{430}^{670} R_i / 240.$$

Интегральный коэффициент отражения (r) и белизна (W) исследованных веществ, %

Соединение	r	W
$\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$	85	67
$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	93	83
$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (реактив)	93	79
$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$	91	88
$\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$	93	74
$\text{RbSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$	86	-
$\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{BrF}_4\text{O}$	45	-

Видно, что соединения $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$ и $\text{KSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ характеризуются наибольшей отражающей способностью, судя по значению r . Значения белизны находятся в диапазоне 67–88%, наибольшее значение – у образца оксобромида сурьмы $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
2. Гликштерн М.В. Антипирены // Полимерные материалы. 2003. № 4. С. 21-23; № 5. С. 15-18.
3. Pillep B., Behrens P. Mechanical and thermal spreading of antimony oxides on the TiO_2 surface: dispersion and properties of surface antimony oxide species // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, N 44. P. 9595–9603.
4. Tan J., Shen L., Fu X. et al. Preparation of nanometer-sized (1-x) SnO_2 :x Sb_2O_3 conductive pigment powders and the hydrolysis behavior of urea // Dyes Pigm. 2004. N 61. P. 31-38.
5. Zhang Y., Li G., Zhang J., Zhang L. Shape-controlled growth of one-dimensional Sb_2O_3 nanomaterials // Nanotechnol. 2004. N 15. P. 762-765.