

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

**ФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ(III).
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА,
ПРИМЕНЕНИЕ**

Владивосток
2023

УДК 546.863
ББК 24.121.54
Ф93

Ф93 **Л.А. Земнухова, Р.Л. Давидович, А.А. Удовенко, А.Е. Панасенко, Е.В. Ковалева, Н.В. Макаренко, Г.А. Федорищева, В.Б. Логвинова.** *Фторидные комплексные соединения сурьмы(III). Синтез, строение, свойства, применение.* Владивосток: Издательство «Аммонит» (ИП Брызгунова Екатерина Владимировна), 2023. 296 с.: ил.

ISBN 978-5-6050261-1-2
DOI 10.29039/978-5-6050261-1-2

В монографии проанализированы, обсуждены и систематизированы синтезированные и исследованные в Институте химии ДВО РАН и описанные в литературе фторидные и комплексные фторидные, в том числе и гетеролигандные фторацидокомплексные соединения сурьмы(III), получаемые из водного раствора фтороводородной кислоты, их кристаллические структуры, свойства и применение.

Монография состоит из введения, 5 глав и заключения. Закономерности синтеза комплексных соединений на основе фторида сурьмы(III) изложены в главе 1. Особенности кристаллических структур фторидных и галогенсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) и их сравнительному анализу посвящена глава 2. Результаты ЯКР-спектроскопических исследований и заключения об основных закономерностях изменений параметров ЯКР ^{121,123}Sb представлены в главах 3 и 4. Экотоксикологические свойства фторидных и комплексных фторидных соединений сурьмы(III) рассмотрены в главе 5. В приложении приведены 23 таблицы полученных экспериментальных результатов.

Настоящая монография представляет интерес для специалистов, работающих в области рентгеноструктурных исследований и химии фторидных комплексных соединений металлов, а также для аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов высших учебных заведений.

Ил. 58; табл. 23; библи. 566

Рецензент д. х. н. проф. М.А. Медков
Под научной редакцией В.И. Сергиенко, академика РАН

Утверждено к печати Ученым советом Института химии ДВО РАН

УДК 546.863
ББК 24.121.54

INSTITUTE OF CHEMISTRY
FAR EAST BRANCH
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

**FLUORIDE COMPLEXES
OF ANTIMONY(III).
SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES,
AND APPLICATION**

Vladivostok
2023

UDK 546.863

L.A. Zemnukhova, R.L. Davidovich, A.A. Udovenko, A.E. Panasenko, E.V. Kovaleva, N.V. Makarenko, G.A. Fedorishcheva, V.B. Logvinova. *Fluoride complexes of antimony(III). Synthesis, structure, properties and application.* Vladivostok: Publishing house "Ammonit" (PE Bryzgunova Ekaterina Vladimirovna), 2023, 296 p.

In the monograph the synthesized and studied at the Institute of Chemistry, FEB RAS, and described in the literature fluoride and complex fluoride compounds, including multiligand fluoroacidocomplex antimony(III) compounds obtained from aqueous hydrofluoric acid solution, their crystal structures, properties and applications are analyzed, discussed and systematized.

The monograph consists of an introduction, 5 chapters and a conclusion. The regularities of the synthesis of complex compounds based on antimony(III) fluoride are described in chapter 1. The crystal structures of fluoride and halogen containing antimony(III) complex compounds and their comparative analysis are presented in chapter 2. The results of NQR-spectroscopic investigations and conclusions about the main regularities of $^{121,123}\text{Sb}$ NQR parameter changes are presented in chapters 3 and 4. Ecotoxicological properties of fluoride and complex fluoride compounds of antimony(III) are considered in chapter 5.

The present monograph may be of interest for crystallography researchers and chemists working in the field of metal fluoride complexes as well as for Ph.D. and graduate students.

Figures 58; Tables 23; References 566

ISBN 978-5-6050261-1-2

DOI 10.29039/978-5-6050261-1-2

Reviewer: Doctor of Sciences, Prof. M.A. Medkov
Under the scientific editorship of V.I. Sergienko, Academician
of the Russian Academy of Sciences

Approved for publication by the Scientific Council of the Institute
of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список условных обозначений и сокращений.....	11
Введение.....	14
Глава 1. Общие закономерности синтеза комплексных соединений на основе фторида сурьмы(III).....	16
1.1. Фторид и оксофториды сурьмы(III).....	16
1.2. Аддукты фторида и оксофторидов сурьмы(III) с нейтральными донорными лигандами.....	19
1.2.1. O-донорные лиганды.....	20
1.2.2. N-донорные лиганды.....	22
1.2.3. Аддукты SbF_3 с аминокислотами.....	26
1.3. Гомолигандные фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с однородными катионами.....	29
1.3.1. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония и таллия.....	30
1.3.1.1. Система $LiF - SbF_3 - H_2O$	30
1.3.1.2. Система $NaF - SbF_3 - H_2O$	30
1.3.1.3. Система $KF - SbF_3 - H_2O$	32
1.3.1.4. Система $RbF - SbF_3 - H_2O$	33
1.3.1.5. Система $CsF - SbF_3 - H_2O$	33
1.3.1.6. Система $NH_4F - SbF_3 - H_2O$	34
1.3.1.7. Система $TlF - SbF_3 - H_2O$	35
1.3.2. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с протонированными катионами органических оснований.....	35
1.3.2.1. Система $CN_3H_6F - SbF_3 - H_2O$	35
1.3.2.2. Система $CN_4H_7F - SbF_3 - H_2O$	36
1.3.2.3. Система $Et_2NH_2F - SbF_3 - H_2O$	36
1.3.2.4. Система $Et_4NF - SbF_3 - H_2O$	36
1.3.2.5. Система $Pr_2NH_2F - SbF_3 - H_2O$	36
1.3.2.6. Система $Bu_2NH_2F - SbF_3 - H_2O$	37
1.3.2.7. Система $Bu_4NF - SbF_3 - H_2O$	37
1.3.2.8. Система азолы — $SbF_3 - H_2O$ (HF).....	37
1.3.2.9. Система Nic — $SbF_3 - H_2O$	37
1.3.2.10. Система Bip — $SbF_3 - H_2O$ (HF).....	38
1.3.2.11. Система $N_2H_6F_2 - SbF_3 - H_2O$ (HF).....	38
1.3.2.12. Система $EnH_2F(HF_2) - SbF_3 - H_2O$	38

1.3.3. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с аминокислотами.....	39
1.3.3.1. Система Gly – SbF ₃ – H ₂ O (HF).....	39
1.3.3.2. Система β-Ala – SbF ₃ – H ₂ O (HF).....	39
1.3.3.3. Система DL-Val – SbF ₃ – H ₂ O (HF).....	40
1.3.3.4. Система L-Leu – SbF ₃ – H ₂ O (HF).....	40
1.3.3.5. Система DL-Ser – SbF ₃ – H ₂ O (HF).....	41
1.4. Комплексообразование фторида сурьмы(III) в водном растворе.....	41
1.4.1. Условия образования и устойчивость фторидных комплексных соединений сурьмы(III) в водном растворе.....	42
1.4.2. Термодинамические характеристики фторидоантимонатов(III) калия.....	44
1.4.3. Исследование водных растворов комплексных фторидов сурьмы(III) методом ЯМР ¹⁹ F.....	45
1.4.4. Гидролиз комплексных фторидов сурьмы(III).....	47
1.4.5. Состояние фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами в водном растворе.....	50
1.5. Гомолигандные комплексные фториды сурьмы(III) со смешанными катионами.....	51
1.5.1. Системы (MF) _x – (M'F) _{2-x} – SbF ₃ – H ₂ O (M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH ₄).....	52
1.5.2. Системы (MF) _x – (M'F) _{1-x} – SbF ₃ – H ₂ O (M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH ₄).....	53
1.5.3. Системы (MF) _x – (M'F) _{0,5-x} – SbF ₃ – H ₂ O (M, M' = K, Rb, Cs, NH ₄).....	55
1.5.4. Пентадекафторидотетраантимонаты(III) цезия и рубидия.....	55
1.5.5. Допирование двухвалентными катионами фторидоантимонатов(III).....	55
1.6. Гетеролигандные фторсодержащие комплексные соединения сурьмы(III) с однородными катионами.....	55
1.6.1. Системы HX – SbF ₃ – H ₂ O (X = F, Cl, Br, I, NO ₃ , SO ₄ , SeO ₄ , C ₂ O ₄ , PO ₄).....	57
1.6.2. Системы MCl(F) – SbF ₃ (Cl ₃) – H ₂ O (M=Na,K,Rb,Cs,NH ₄ ,CN ₃ H ₆ ,CN ₄ H ₇).....	58
1.6.3. Системы MBr – SbF ₃ – H ₂ O (M=Na, K, Rb, Cs, NH ₄).....	59
1.6.4. Системы MI – SbF ₃ – H ₂ O (M = K, Rb, Cs, NH ₄).....	60

1.6.5. Системы $MNO_3 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6$).....	60
1.6.6. Системы $MNO_2 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Cs, NH_4$)....	61
1.6.7. Системы $MSCN - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Cs, NH_4, CN_3H_6$).....	61
1.6.8. Системы $M_2C_2O_4 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6$).....	62
1.6.9. Системы $M_2SO_4 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6, CN_4H_8$).....	63
1.6.10. Системы $M_2SeO_4 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$).....	64
1.6.11. Системы $MC_6H_7O_7 - SbF_3 - H_2O$ ($M = K, Rb, NH_4$).....	64
1.6.12. Системы M_3PO_4 (M_2HPO_4, MH_2PO_4) — $SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6$).....	64
1.7. Заключение.....	65

Глава 2. Особенности кристаллической структуры фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III).....	68
2.1. Кристаллические структуры фторида сурьмы(III) и фторидных комплексных соединений сурьмы(III).....	68
2.1.1. Строение SbF_3 и комплексных соединений MSb_4F_{13} и MSb_3F_{10}	68
2.1.2. Строение гексафторидных комплексных соединений MSb_2F_7	70
2.1.3. Строение комплексных соединений $M_2Sb_3F_{11}$ и $M_3Sb_4F_{15}$	74
2.1.4. Строение тетрафторидных комплексных соединений состава $MSbF_4$ и $NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot 3H_2O$	76
2.1.5. Строение пентафторидных комплексных соединений состава M_2SbF_5 , $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ и $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$	81
2.2. Строение гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III).....	84
2.2.1. Молекулярные комплексные соединения $SbF_3(Gly)$, $SbF_3(Nic)_2$ и селенатофторид сурьмы(III) $SbF(SeO_4) \cdot H_2O$	84
2.2.2. Оксофториды $Sb_3O_2F_5$ и $Sb_2OF_4(ur)_2$	85
2.3. Гетеролигандные фторсодержащие комплексные соединения $MSb_2F_{7-x}Y_x$	88
2.3.1. Тетралигандные фторидокомплексные соединения $MSbF_{4-x}Y_x$	90

2.3.1.1. Комплексные соединения сурьмы(III) $MSbF_3 Y$ ($Y = Cl, Br, NO_3, H_2PO_4$).....	91
2.3.1.2. Комплексные соединения сурьмы(III) $M_2Sb_2F_6 Y_2$, $MSbF_2 Y_2$ и $M_2Sb_2F_4 Y_4$ ($Y = SO_4, C_2O_4, HPO_4$).....	92
2.3.1.3. Комплексные соединения сурьмы(III) $MSbFPO_4$	94
2.4. Тридекалигандные фторидокомплексные соединения сурьмы(III) $M_4Sb_3F_{13-x} Y_x$ ($Y = Cl$).....	95
2.5. Ноналигандные фторидокомплексные соединения сурьмы(III) $M_3Sb_2F_{9-x} Y_x$ ($Y = NO_3, SO_4$).....	95
2.6. Пенталигандные фторидокомплексные соединения сурьмы(III) $M_2SbF_{5-x} Y_x$	96
2.6.1. Соединения с отношением $F : Sb = 3$ $M_2SbF_3 Y_2$ ($Y = NO_3, SO_4, SeO_4$).....	96
2.6.2. Соединения с отношением $F : Sb = 2$ $M_2SbF_2 Y_3$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4; Y = Cl$).....	98
2.6.3. Соединения с отношением $F : Sb = 2$ $M_4Sb_2F_4 Y_6$ ($Y = C_2O_4$).....	99
2.7. Гексалигандные фторсодержащие комплексные соединения сурьмы(III) $M_3SbF_{6-x} Y_x$ ($Y = NO_3$).....	100
2.8. Сравнительный анализ кристаллических структур фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III).....	102

Глава 3. Спектры ЯКР $^{121,123}Sb$, ^{35}Cl, ^{79}Br и ^{127}I гомолигандных комплексных соединений сурьмы(III).....	108
3.1. Фторид сурьмы(III).....	109
3.2. Тридека-, дека- и гептафторидоантимонаты(III) MSb_4F_{13} , MSb_3F_{10} , MSb_2F_7	112
3.3. Тетрафторидные комплексные соединения $Sb(III)$ с моно- и смешанными катионами $MSbF_4$, $M_x M'_{1-x} SbF_4$	119
3.3.1. Соединения $NaSbF_4$ и $RbSbF_4$	120
3.3.2. Соединение $KSbF_4$	122
3.3.3. Соединения $MSbF_4$ ($M = Cs, Tl, NH_4, CN_3H_6, A_{II}H$).....	122
3.4. Пентафторидоантимонаты(III) однородных и смешанных металлов M_2SbF_5 , $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ ($M' = K, Rb$) и $M_{2-x} M'_x SbF_5$ ($M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$).....	125
3.4.1. Соединения M_2SbF_5 ($M = Na, Rb, Cs$).....	127
3.4.2. Соединения M_2SbF_5 ($M = CN_3H_6, CN_4H_7, Tl$).....	128
3.4.3. Соединение K_2SbF_5	128
3.4.4. Соединение $(NH_4)_2SbF_5$	131
3.4.5. Соединения $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ ($M' = K, Rb$) и $M_{2-x} M'_x SbF_5$ ($M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$).....	134

3.5. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ хлоридных, бромидных и иодидных комплексных соединений сурьмы(III).....	136
3.5.1. Дигидрат гептахлоридоантимоната(III) аммония $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	138
3.5.2. Тетрахлоридоантимонаты(III) MSbCl_4 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$)..	138
3.5.3. Нонагалогенидоантимонаты(III) одновалентных металлов и аммония $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$	138
3.5.3.1. Спектры ЯКР $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).....	139
3.5.3.2. Спектры ЯКР $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$).....	143
3.5.4. Пентахлоридоантимонаты(III) M_2SbCl_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$)..	144
3.5.5. Гексадекагалогенидоантимонаты(III) $\text{M}_7\text{Sb}_3\text{X}_{16}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{K}$).....	145
3.6. Основные закономерности спектральных параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I галогенидоантимонатов(III).....	146
Глава 4. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III).....	148
4.1. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ молекулярных комплексных соединений фторида сурьмы(III).....	148
4.2. Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ оксофторидных комплексных соединений сурьмы(III).....	150
4.3. ЯКР-параметры комплексных соединений сурьмы(III) $\text{MSb}_2\text{F}_{7-x}\text{Y}_x$, $\text{M}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11-x}\text{Y}_x$ и $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15-x}\text{Y}_x$	152
4.4. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ тридека- и ноналигандных комплексных соединений сурьмы(III).....	153
4.5. Тетралигандные комплексные соединения сурьмы(III) $\text{MSbF}_{4-x}\text{Y}_x$	155
4.5.1. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений $\text{MSbFY}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$; $\text{Y} = \text{PO}_4$).....	155
4.5.2. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений MSbF_2Y_2 ($\text{Y} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{C}_2\text{O}_4, \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7, \text{HPO}_4$) и $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).....	155
4.5.3. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений MSbF_3Y ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{NCS}, \text{H}_2\text{PO}_4$).....	156
4.5.4. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Y}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{C}_2\text{O}_4, \text{HPO}_4$).....	158
4.6. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ пента- ($\text{M}_2\text{SbF}_3\text{Y}_2$ и $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Y}_3$) и гексалигандных ($\text{M}_3\text{SbF}_3\text{Y}_3$ и $\text{M}_3\text{SbF}_2\text{Y}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) комплексных соединений сурьмы(III).....	160
4.6.1. Соединения $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Y}_3$	160
4.6.2. Соединения $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{Y}_2$	162

4.6.3. Гексалигандные соединения $M_3SbF_2(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Na, Cs; n = 2; 3$) и $M_3SbF_3(NO_3)_3$ ($M = Rb, NH_4$).....	164
4.7. Основные закономерности изменения параметров ЯКР $^{121,123}Sb$ в гетеролигандных комплексных соединениях сурьмы(III).....	164
Глава 5. Экотоксикологические свойства фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III).....	167
5.1. Сурьма в окружающей среде.....	168
5.1.1. Сурьма в атмосфере.....	172
5.1.2. Сурьма в водных системах.....	173
5.1.3. Сурьма в почве.....	176
5.2. Экотоксикологические свойства сурьмы.....	176
5.2.1. Токсикологические свойства сурьмы.....	178
5.2.2. Токсикологические свойства фторидных координационных соединений сурьмы.....	183
5.3. Экотоксикологические свойства фторидных комплексных сое- динений сурьмы(III). Анализ взаимосвязи «состав — строение — биологическое действие».....	184
5.3.1. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на ассоциацию морских бактерий.....	185
5.3.2. Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на патогенные микроорганизмы.....	187
5.3.3. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на морскую водоросль <i>Ulva fenestrata</i>	188
5.3.4. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на процесс макрообрастания.....	189
5.3.5. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на эмбрионы морского ежа <i>Strongylocentrotus intermedius</i>	190
5.3.6. Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха К562.....	191
5.4. Заключение.....	193
Выводы, нерешенные задачи и перспективы.....	194
Список литературы.....	197
Приложение. Таблицы 1–23.....	248

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

1. Обозначения в описании комплексных соединений

A, Э — центральный атом-комплексообразователь
M, R — внешнесферный катион комплексного соединения
L — нейтральный лиганд
X, Y — ацидолиганды
конц — концевой лиганд
мост — мостиковый лиганд
акс — аксиальный лиганд; аксиальный угол
эkv — экваториальный лиганд; экваториальный угол
E, E-пара, НЭП — неподеленная пара электронов
КЧ — координационное число
ВВЛ — взаимное влияние лигандов

2. Обозначения органических лигандов и катионов

A_IH — 1,2,4-триазолий, C₂N₃H₄⁺
A_{II}H — 3-амино-1,2,4 триазолий, C₂N₄H₅⁺
A_{III}H — 4-амино-1,2,4 триазолий, C₂N₄H₅⁺
A_{IV}H — 5-амино-тетразолий, CN₅H₄⁺
Ac — ацетамид, CH₃CONH₂
Aln — аланин или аминопропионовая кислота, C₃H₇O₂N,
[NH₃CH₂CH₂COOH]⁺
Bip — 2,2'-бипиридин, (C₅H₄N₂)₂
Bip₂H⁺ — 2,2'-бипиридиний, C₁₀H₈N₂⁺
Bu₂NH₂⁺ — дибутиламмоний, [(C₄H₉)₂NH₂]⁺

Bu_4N^+ — тетрабутиламмоний, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$
 CN_3H_6^+ — гуанидиний, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2^+$
 CN_4H_7^+ — аминогуанидиний, $(\text{NH}_2)_2\text{NHC}=\text{NH}_2^+$
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ — цитрат-ион, $\text{C}(\text{OH})\text{COOH}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$
 ДМСО — диметилсульфоксид, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
 ДМФА — диметилформамид, $(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$
 edta — этилендиаминтетрауксусная кислота, или ЭДТА,
 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
 En — этилендиамин, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)$
 Et_2NH_2^+ — диэтиламмоний, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+$
 Et_4N^+ — тетраэтиламмоний, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$
 Gly — глицин или α -аминоуксусная кислота, $(^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$,
 $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]^+$
 Nic — амид никотиновой кислоты, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$
 nta — нитрилотриуксусная кислота
 phen — фенантролин
 terpy — терпиридин
 Pr_2NH_2^+ — дипропиламмоний, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]^+$
 tu — тиомочевина или тиокарбамид, $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$
 ur — мочевины, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

3. Обозначения при описании параметров ЯКР

I — спин ядра
 e — заряд электрона
 eq, ГЭП — градиент электрического поля
 η , % — параметр асимметрии ГЭП
 eQ — электрический квадрупольный момент; является одним из членов ряда мультипольных моментов, используемых для описания распределения электрического заряда по телу в ряду: монополь или точечный заряд — диполь — квадруполь — октуполь — гексадекаполь
 e^2Qq , ККВ — константа квадрупольного взаимодействия
 N_x, N_y, N_z — заселенности p_x -, p_y - и p_z - атомных орбиталей
 U — величина, характеризующая заселенность p -электронов атомов ^{121}Sb , согласно уравнению: $U_p = e^2Qq_{zz} / e^2Qq_{\text{ат}}$; для ^{121}Sb значение $e^2Qq_{\text{ат}} = 734$ МГц
 T^* — температура затухания сигналов ЯКР
 ΔR_1 — разность между расстоянием $\text{Sb}-\text{F}$ в правильном полиэдре и кратчайшим расстоянием в данном соединении

$\Delta\omega_1$ — среднее отклонение угла FSbF от идеального для тетраэдра 109.5° в группах SbF_3E

$\Delta\omega_2$ — отклонение от 180° угла $F_{акс}SbF_{акс}$ в тригонально-бипирамидальных полиэдрах сурьмы SbF_4E

$\Delta\omega_3$ — среднее отклонение от 90° угла $F_{акс}SbF_{экв}$ в октаэдрических полиэдрах сурьмы типа SbF_5E

$\Delta\omega_4$ — отклонение от 120° угла $F_{акс}SbF_{акс}$ в тригонально-бипирамидальных полиэдрах сурьмы SbF_4E

4. Другие обозначения

ИК — инфракрасная спектроскопия

КР — комбинационное рассеяние света

РСА — рентгеноструктурный анализ

РЭС — рентгеноэлектронная спектроскопия

ФП — фазовый переход

ЯГР — ядерный гамма-резонанс (эффект Мёссбауэра)

ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

ПМР — протонный магнитный резонанс

хим. сдвиг, δ — химический сдвиг

м.д. — миллионная доля, ppm

абс. — абсолютная

Δ — разность радиусов

ТБО — твердые бытовые отходы

ПОВ — природное органическое вещество

МП — микропластики

ПП — полипропилен

ПЭТФ — полиэтилентерефталат

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к химии координационных соединений металлов связан с пересечением в этой области нескольких наук — химии, биохимии и физики. Химии фторидных координационных соединений металлов посвящено много фундаментальных исследований. Особый интерес представляют фторсодержащие комплексы сурьмы(III), так как наличие у атома Sb^{3+} неподеленной электронной пары (НЭП) и участие фторид-иона определяют особенности стереохимии и свойств вещества. Среди представителей этого класса обнаружены соединения с ценными для практики электрофизическими, оптическими и другими свойствами, что стимулировало их исследования различными физико-химическими методами.

Многие соединения сурьмы(III) (оксид, галогениды, сульфид) используются в промышленности для производства красок, эмалей, оптического стекла. Фторид сурьмы(III) (SbF_3) широко применяется в органическом синтезе в качестве фторирующего агента, в текстильной промышленности для протравы тканей, а также для получения металлической сурьмы. Из комплексных соединений сурьмы(III) в медицине применяется антимонитартрат калия благодаря своему лечебному действию при некоторых паразитарных заболеваниях человека и животных. В последние годы внимание исследователей привлекли органические соединения сурьмы(III) в качестве перспективных объектов для медицины в связи с обнаружением у некоторых из них противоопухолевых свойств. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) не нашли широкого применения. Однако среди них обнаружены вещества, перспективные для создания новых материалов с пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, с высокой ионной проводимостью.

Для целенаправленного синтеза новых веществ важны знания как о способах получения соединений разных типов, их строения, так и о проявляемых ими свойствах, включая воздействие на окружающую среду и различные организмы.

В Институте химии ДВО РАН начиная с 1970 года проводятся фундаментальные исследования по химии, строению фторидных и комплексных фторидных соединений сурьмы(III) и их свойствам. Впервые синтезированы более 150 фторидных и комплексных фторидных соединений сурьмы(III) с различными внешнесферными катионами, в том числе гетеролигандные фторацидокомплексные соединения, для большинства из которых определены кристаллические структуры. Синтезированные соединения всесторонне исследованы различными физическими методами: ИК-спектроскопии, ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также термогравиметрии. Получены отсутствовавшие сведения о формах нахождения фторидных соединений сурьмы(III) в водных растворах, а также отдельные сведения о биологическом действии фторидных соединений сурьмы(III) на простые микроорганизмы.

Накопленный обширный экспериментальный материал по химии фторида и комплексных фторидов сурьмы(III) с различными лигандами и внешнесферными катионами, строению и свойствам полученных фторидных соединений сурьмы(III) представлял значительный интерес как для науки, так и для практического применения при создании новых материалов с заданными свойствами, понимания механизма миграции элемента сурьмы и его фторидных соединений в биосфере, влияния на окружающую среду и живые организмы. Накопленные данные требовалось осмыслить, обобщить и систематизировать.

В монографии проанализированы, обсуждены и систематизированы синтезированные и исследованные в Институте химии ДВО РАН и описанные в литературе фторидные и комплексные фторидные, в том числе и гетеролигандные фторацидокомплексные соединения сурьмы(III), получаемые из водного раствора фтороводородной кислоты, их кристаллические структуры, свойства и применение.

Закономерности синтеза комплексных соединений на основе фторида сурьмы(III) изложены в главе 1. Особенности кристаллических структур фторидных и галогенсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) и их сравнительному анализу посвящена глава 2. Результаты ЯКР-спектроскопических исследований и заключения об основных закономерностях изменений параметров ЯКР ^{121,123}Sb представлены в главах 3 и 4. Экотоксикологические свойства фторидных и комплексных фторидных соединений сурьмы(III) рассмотрены в главе 5.

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА СУРЬМЫ(III)

1.1. Фторид и оксофториды сурьмы(III)

Сурьма со фтором образуют два простых фторидных соединения — трифторид и пентафторид. Фторид сурьмы(III) (SbF_3), который является простейшим представителем фторидных соединений сурьмы(III), — бесцветное кристаллическое весьма гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде, в растворе фтороводородной кислоты и в ряде полярных органических растворителей (спиртах, ацетоне), практически нерастворимое в бензоле и хлороформе. В воде растворимость SbF_3 при 25 °С составляет 492.4 г/100 г. Температуры плавления и кипения SbF_3 равны соответственно 292 и 319 °С, его плотность при 25 °С составляет 4.387 г/см³ [1, 2].

Фторид сурьмы(III) применяется в качестве фторирующего агента в органической и неорганической химии, в различных отраслях индустрии, в том числе в текстильной промышленности для протравы тканей, в производстве керамических красок и глазурей, фторидных стекол, оптических фторидных волокон, прозрачных электропроводящих пленок [1–4].

Фторид сурьмы(III) легко образуется при растворении Sb_2O_3 в 40%-ном растворе фтороводородной кислоты с последующим упариванием раствора досуха или при нагревании гексафторидоантимоната(III) аммония. Метод синтеза SbF_3 , основанный на растворении Sb_2O_3 в водном растворе HF, описан Берцелиусом более двухсот лет

назад. Известные к настоящему времени способы получения и очистки фторида сурьмы(III) подробно рассмотрены в [1–3].

Фторид сурьмы(III) в кристаллическом состоянии исследован многочисленными физическими методами: рентгеноструктурным анализом (РСА) [5], ИК- и КР-спектроскопией [3, 7, 8, 78], ядерным гамма-резонансом (ЯГР) [9], рентгеноэлектронной спектроскопией (РЭС) [10], ЯМР ^{19}F спектроскопией [12, 13] и ядерным квадрупольным резонансом (ЯКР) [3, 14–18].

Фторид сурьмы(III) в водном растворе взаимодействует с фторидами металлов с образованием различных по составу комплексных фторидов (см. раздел 1.3). С неорганическими и органическими ацидолигандами образует многочисленные фторацидокомплексные соединения. Кроме того, SbF_3 вступает в реакции с нейтральными органическими O- и N-донорными лигандами с образованием молекулярных координационных соединений сурьмы(III) (раздел 1.2).

Фторид сурьмы(III) во влажной атмосфере и в водном растворе подвергается гидролитическому разложению, механизм которого до сих пор недостаточно изучен. Известно, что в результате частичного гидролиза SbF_3 образуются различные оксофториды сурьмы(III). Оксогалогенидные соединения сурьмы(III) с общей формулой $\text{MSb}_k\text{O}_m\text{Hal}_n$ (Hal = галогены, M = щелочные металлы или аммоний) применяются в промышленности в виде наполнителей и добавок к полимерам, стеклам, краскам в качестве антипиренов, пигментов, допирующих веществ [19] и перспективны для создания новых материалов с нелинейными электрическими и оптическими свойствами. Такая востребованность вызывает интерес к всестороннему изучению условий получения кристаллической структуры оксофторидов сурьмы(III) и их физико-химических свойств.

Твердофазному синтезу оксофторидов сурьмы(III) посвящено несколько работ. Оксофторид сурьмы(III) SbOF образуется при нагревании смеси соединений SbF_3 и Sb_2O_3 , взятых в отношении 1 : 1, причем в зависимости от температуры синтеза могут быть получены три кристаллические H-, L- и M-модификации и одна стеклообразная модификация SbOF [20, 21]. Кристаллические структуры различных модификаций SbOF описаны в [5, 22, 23].

Изучение фазовой диаграммы системы SbF_3 — Sb_2O_3 методами рентгенофазового и дифференциального термических анализов позволило авторам работы [24] установить образование трех оксофторидных соединений состава: $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, SbOF (M- и H-формы) и $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{F}$ и определить температуры их инконгруэнтного плавления — 270, 300

и 395 °С соответственно. Оксофторид $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ может быть получен также взаимодействием SbF_3 с парами H_2O (методом пиролизного гидролиза) [24].

Оксофторид $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, возможно, образуется и при гидролитическом разложении фторида сурьмы(III), протекающем при его перекристаллизации из водного раствора, а также при взаимодействии водных растворов SbF_3 с некоторыми солями одно- и двухвалентных металлов, аммония, таллия, органических оснований или при взаимодействии $\text{Sb}_5\text{O}_6\text{Cl}_3$ с водным раствором HF [25, 26].

В ходе исследований взаимодействия SbF_3 с MX ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SCN}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) в водной среде были установлены условия формирования $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ в кристаллическом состоянии в виде примеси или индивидуального вещества и выявлена зависимость условия его образования от значения исходного мольного отношения $\text{MF} : \text{SbF}_3$ [26]. Как правило, во всех описанных выше водных системах осадок, химический состав которого соответствует формуле $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, состоял из бесцветных кристаллов двух форм — длинных, хорошо ограненных ромбических вытянутых призм (названных $\alpha\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$) и косоугольных тонких пластинок ($\beta\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$), легко разделяемых под микроскопом. Их количественное соотношение может быть различным в зависимости от состава реагирующих веществ, но во всех случаях преобладает содержание кристаллов α -формы (55–99 %).

Впервые кристаллическая структура $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ была определена независимо друг от друга двумя коллективами авторов: при взаимодействии водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и SbF_3 [25], соответственно UO_2F_2 и SbF_3 [27]. Позднее была определена структура $\beta\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ и проведено уточнение некоторых расстояний $\text{Sb}-\text{X}$ и $\text{Sb}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$) в $\alpha\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ [28].

В работе [29], посвященной исследованию строения, морфологии и оптических свойств оксогалогенидов сурьмы(III) состава $\text{Sb}_k\text{O}_m\text{Hal}_n$ и оксогалогенантимонатов(III) $\text{MSb}_2\text{BrF}_4\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$), приведены микрофотографии мелкодисперсного порошка $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, полученного гидролизом SbF_3 в растворе уксусной кислоты, выполненные при помощи сканирующего электронного микроскопа. Было установлено, что оксофторид $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ состоит из гексагональных пластин толщиной около 10 мкм и вытянутых многогранных призм, достигающих 200 мкм. Как следует из записанных спектров полного отражения, данное вещество обладает высоким (до 97 %) коэффициентом отражения в красной части видимого спектра и низким (менее 30 %) — в ультрафиолетовой. Значения белизны (W) и интегрального коэффициента отражения (r) для $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, рассчитанные из спектров диффузного отражения, составляют 67 и 85 % соответственно.

Проведено исследование температурной зависимости ионной проводимости SbF_3 и $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, синтезированного из водного раствора, в интервале температур 400–505 К [11, 12]. Электропроводность оксофторида сурьмы $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, полученного путем твердофазного синтеза, исследована методом комплексного импеданса в интервале температур 400–505 К в работе [30]. Авторы сообщают, что электропроводность $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ имеет ионный характер; величина ионной проводимости равна $5 \cdot 10^{-5}$ См/см (при 505 К) с энергией миграции ионных носителей заряда 0.82 эВ.

1.2. Аддукты фторида и оксофторидов сурьмы(III) с нейтральными донорными лигандами

Галогениды сурьмы(III) благодаря особенностям их электронного строения являются кислотами Льюиса. Вступая в реакции с нейтральными лигандами (L), содержащими донорные центры (основаниями Льюиса), они образуют молекулярные комплексные соединения. Детальный обзор молекулярных комплексных соединений типа 1 : 1 (SbX_3L) и 1 : 2 (SbX_3L_2), образованных галогенидами сурьмы(III) с π -, O-, N- и S-донорными лигандами, описанных в литературе к концу 1980-х годов, впервые был представлен Ю.А. Буслаевым и Р.Л. Давидовичем [31]. В последующие три десятилетия внимание исследователей к координационной химии галогенидов элементов *p*-блока не ослабевало, появились сведения о ряде новых синтезированных координационных соединений других типов стехиометрии и структур. Однако большинство публикаций было посвящено в основном комплексным соединениям более тяжелых галогенидов сурьмы (хлоридов, бромидов, иодидов) [32]. Относительная немногочисленность исследований комплексообразования SbF_3 с нейтральными донорными лигандами обусловлена, по всей видимости, проявляемой в реакциях с органическими лигандами ролью фторирующего агента. Наиболее полно координационная химия фторида сурьмы(III) с нейтральными донорными лигандами исследована в работе Л.А. Земнуховой [33], в которой на основе результатов собственных исследований и анализа литературных данных показано, что трифторид сурьмы, вступая во взаимодействие с нейтральными донорными лигандами, образует координационные молекулярные соединения четырех типов: $2\text{SbF}_3\text{L}$ (тип 2 : 1), SbF_3L (тип 1 : 1), SbF_3L_2 (тип 1 : 2) и $\text{SbF}_3\text{LL}'$ (тип 1 : 1 : 1).

В данном разделе собраны сведения о наиболее характерных представителях молекулярных комплексных соединений SbF_3 с нейтральными органическими донорными лигандами.

1.2.1. О-донорные лиганды

Диметилсульфоксид (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) является биполярным апротонным растворителем. Апротонные донорные растворители — самые распространенные из неводных растворителей в координационной химии, их применение в синтезе координационных соединений подробно рассмотрено в монографии [34]. С диметилсульфоксидом, являющимся одним из типичных органических О-донорных лигандов, получены молекулярные комплексные соединения трех типов: $(\text{SbF}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (тип 2 : 1), $\text{SbF}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (тип 1 : 1) и $\text{SbF}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2$ (тип 1 : 2). Их комплексная природа доказана методами ИК- и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ -спектроскопии [35]. Анализ ИК-спектров синтезированных комплексных соединений SbF_3 с диметилсульфоксидом показывает, что координация молекул DMSO в них осуществляется через атом кислорода. Образование донорно-акцепторных связей между молекулами DMSO и атомами Sb существенно не меняет конфигурацию молекул SbF_3 , что следует из сопоставления ИК-спектров полученных веществ в области валентных колебаний связи Sb–F ($400\text{--}600\text{ см}^{-1}$) с ИК-спектром трифторида сурьмы [3, 7].

Диметилформамид. В [36] описан синтез молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с диметилформамидом (DMF, ДМФА), $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ состава $\text{SbF}_3(\text{C}_2\text{H}_7\text{ON})$ (тип 1 : 1), образующегося при взаимодействии DMF и SbF_3 , взятых в мольном отношении 5 : 1. Соединение $\text{SbF}_3(\text{C}_2\text{H}_7\text{ON})$ ранее было описано в [37, 38] как продукт, полученный в системе SbF_3 — 2-меркаптобензтиазол (2-МБТ) — ДМФА. В отсутствие структурных данных авторы предположили, что взаимодействие SbF_3 с ДМФА осуществляется путем координации Sb^{3+} с атомами азота растворителя и за счет реализации водородных связей $\text{F}\cdots\text{H}\text{--}\text{C}$.

Карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ur) является амбидентатным лигандом и может присоединяться к атому комплексообразователя как через атом кислорода карбонильной группы, так и через атом азота аминогруппы. Кроме того, карбамид, будучи координирован через атом кислорода, может образовывать развитую систему водородных связей и участвовать в образовании слоистых и канальных структур клатратно-координационного характера, родственных супрамолекулярным системам [39].

Кристаллическая структура аддукта $\text{SbF}_3(\text{ur})$ (тип 1 : 1) была описана в [40]. В недавно опубликованной работе [18] авторы в продолжение исследования нековалентных взаимодействий, происходящих между областью повышенного электростатического потенциала атома

пниктогена (Pn = N, P, As, Sb, Bi) в молекуле и богатой электронами составляющей, такой как основание Льюиса (Y), предложили новый и оригинальный подход, основанный на экспериментах по ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ и расчетах теории функционала плотности (DFT), к изучению нековалентных взаимодействий при связывании сурьмы. Изучая взаимосвязь между геометрией связи пниктогена и частотами ЯКР, авторы показали, как эту информацию можно использовать для предложения структурных моделей сокристаллов при отсутствии данных РСА. Авторы получили серию сокристаллов на основе SbF_3 и SbCl_3 методом механохимического измельчения и охарактеризовали пниктогенные связи между галогенидами сурьмы и набором выбранных оснований Льюиса с использованием ЯКР-спектроскопии сурьмы в твердом состоянии с дополнением данными экспериментов ЯМР ^{13}C с перекрестным поляризационным магическим вращением (CP/MAS) и естественным локализованным молекулярно-орбитальным анализом. В число синтезированных объектов исследования было включено соединение $\text{SbF}_3(\text{ur})$. Интерпретация экспериментальных данных демонстрирует, что в окружении атома сурьмы находятся два кислородных атома разных молекул мочевины. В данной работе сообщается о соединении $\text{SbF}_3 \cdot \text{phen} \cdot \text{ur}$ (тип 1 : 1 : 1), впервые полученном в результате механохимического синтеза с сокристаллом $\text{SbF}_3(\text{phen})$ и чистой мочевиной в качестве исходных компонентов [18].

При взаимодействии фторида сурьмы(III) с органическими соединениями в водных растворах в ряде случаев происходит частичный гидролиз SbF_3 , а конечный продукт реакции представляет собой оксофторид или комплексное соединение оксофторида сурьмы(III) с соответствующим органическим лигандом. Взаимодействие SbF_3 с мочевиной (ur) в водном растворе сопровождается образованием двух соединений: при малых мольных отношениях ur : SbF_3 , равных 0.25 : 1–0.5 : 1, в осадок выделяется продукт гидролиза трифторида сурьмы состава $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, а в интервале мольных отношений ur : SbF_3 от 0.75 : 1 до 5 : 1 образуется координационное соединение оксофторида сурьмы с мочевиной $\text{Sb}_2\text{OF}_4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2$ (тип 1 : 2), выделяющееся из раствора в виде хорошо ограненных кристаллов, устойчивых на воздухе [41]. На основании анализа ИК-спектра и исследованной кристаллической структуры $\text{Sb}_2\text{OF}_4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2$ установлено, что молекулы ur в соединении связаны с атомами Sb через атомы кислорода CO-групп [41, 42]. Спектр ЯКР аддукта $\text{Sb}_2\text{OF}_4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2$ описан в [41, 43].

Оксиды пниктогенов. В работе [44] проведено систематическое исследование реакций AsF_3 и SbF_3 с рядом оксидов пниктогенов

(элементов группы 15), выбранных в качестве нейтральных лигандов, исходя из ожидания, что жесткие О-донорные группы обеспечат максимальную вероятность координации трифторидов пниктогенов. В результате реакции SbF_3 с OER_3 ($\text{R} = \text{Me}$ или Ph , $\text{E} = \text{P}$ или As), $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Me}_2$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($n = 1$ или 2) в безводном метаноле получены твердые вещества состава $[\text{SbF}_3(\text{OPR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ или Ph) и $[\text{SbF}_3\{\text{R}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ или Me , $n = 1$; $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$). Фосфин- и арсин-оксидные комплексы SbF_3 в основном представляют собой белые порошки или бесцветные кристаллы, незначительно чувствительные к влаге в твердом состоянии и умеренно растворимые в безводном CH_2Cl_2 , MeCN или MeOH . Представлены и обсуждены данные синтезированных соединений методами ПСА, ИК- и многоядерной ЯМР (^1H , ^{19}F и ^{31}P) спектроскопии.

1.2.2. N-донорные лиганды

2,2'-бипиридин. Производные соединения пиридина являются важным классом азаетероциклических структур, встречающихся во многих природных продуктах, лекарственных препаратах и функциональных материалах, поэтому привлекают внимание многих исследователей в качестве лигандов в химии координационных соединений. В семействе шести существующих изомеров бипиридина наиболее распространенными N-донорными лигандами являются 2,2'-бипиридин ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)₂ (*bir*, *bipy*) и 4,4'-бипиридин.

Работа [45] посвящена синтезу и структурным исследованиям ряда комплексных соединений трифторида сурьмы с N-гетероциклическими лигандами — вновь синтезированных и известных ранее, но ограниченно охарактеризованных. Комплексные соединения $[\text{SbF}_3(\text{bipy})]\cdot[\text{SbF}_3(\text{MeOH})]$ и $[\text{SbF}_3(\text{terpy})]$ были получены взаимодействием SbF_3 с лигандом в безводном метаноле. Соединения представляют собой белые или бледно-розовые твердые вещества, достаточно устойчивые на воздухе в твердом состоянии. В результате реакции 2,2'-бипиридина с SbF_3 в изопропиловом спирте выделено твердое вещество бледно-розового цвета, его спектр ЯМР ^1H не показал включения спирта, и продукт был идентифицирован как $[\text{SbF}_3(\text{bipy})\cdot\text{H}_2\text{O}]$. Попытки авторов получить кристаллы для рентгеновского исследования $[\text{SbF}_3(\text{bipy})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ не увенчались успехом. Синтезированные комплексные соединения обладают умеренной растворимостью в CH_2Cl_2 или MeCN , за исключением $[\text{SbF}_3(\text{bipy})]\cdot[\text{SbF}_3(\text{MeOH})]$, который очень плохо растворяется в CH_2Cl_2 , но легко в DMSO или MeOH . Эксперименты по синтезу аддуктов SbF_3 с мягкими донорами PMe_3 , AsMe_3 или SMe_2

оказались безуспешными — при длительном отстаивании смесей SbF_3 и PMe_3 в MeCN осаждалась элементарная сурьма, что свидетельствует о протекании в системе окислительно-восстановительной реакции. В работе [45] обсуждаются данные ИК- и ЯМР ^1H , ^{19}F спектроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа синтезированных комплексных соединений.

2,2':6',2''-терпиридин. В [46] сообщено о синтезе аддуктов фторида сурьмы(III) с тридентатными лигандами состава $\text{SbF}_3(\text{L})$ и $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$ $\text{SbF}(\text{L})$ (L = пиридин-2-карбоксальдегид-2-пиридилгидразон; 2,2':6',2''-терпиридин и 2,4,6-трис(2-пиридил)-1,3,5-триазин) путем смешивания теплых свежеприготовленных метанольных растворов SbF_3 или катехolatoфторида сурьмы(III) и лигандов в молярном соотношении 1 : 1. Данные проведенного ИК-спектроскопического исследования свидетельствуют в пользу хелатирования посредством тридентатных лигандов; наблюдавшееся большое значение константы квадрупольного взаимодействия в спектрах Мёссбауэра подтверждает стереоактивность НЭП сурьмы во всех синтезированных комплексах.

Кристаллическая структура аддукта $[\text{SbF}_3(2,2':6',2''\text{-terpy})]$, описанная в [47], демонстрирует искаженную пятиугольную пирамидальную структуру с апикальным атомом F и донорными атомами N3F2 в базальной плоскости. В этой структуре отсутствуют длинные межмолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{F}$.

N-оксиды. Гетероароматические N-оксиды являются интересными и удобными партнерами в процессах образования металлокомплексов с различными типами акцепторов. Начиная с 1960-х годов стали появляться работы, в которых описывались молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов, представляющих интерес как полидентатные доноры электронов в реакциях с электроноакцепторами. Этому способствуют их относительно низкие величины потенциалов ионизации, пространственная доступность реакционных центров, лабильность системы электронного сопряжения [48].

Пиридин-N-оксид (pyNO). Кристаллическая структура $[\text{SbF}_3(\text{pyNO})]$, полученная взаимодействием SbF_3 с лигандом в безводном метаноле, описана в [45]. В структуре $[\text{SbF}_3(\text{pyNO})]$ асимметричная единица содержит две кристаллографически независимые, но очень похожие нейтральные молекулы с четырехкоординатным ядром в геометрии очень искаженной тригональной бипирамиды с незанятой экваториальной вершиной. Как и в других кристаллических структурах такого типа, имеется пирамидальное звено SbF_3 , а четвертая группа связана с NO O-связью.

4-метоксипиридин N-оксид (торуо). Синтез, кристаллическая и молекулярная структура $\text{SbF}_3(\text{торуо})$ описаны в [49].

о-фенантролин (1,10-фенантролин, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, phen) относится к гетероциклическим конденсированным соединениям, в составе которых имеются два атома азота, обладающих неподеленными парами электронов и способных к координации с катионами металлов. Сведения о комплексных соединениях фторида сурьмы(III) с о-фенантролином немногочисленны.

Структура комплекса $[\text{SbF}_3(\text{phen})]$, полученного реакцией SbF_3 с лигандом в безводном метаноле, описана в [45]. Недавно Лерой (Leroy C.) с соавторами осуществили синтез соединения $\text{SbF}_3(\text{phen})$ механохимическим методом и изложили результаты исследования методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ его кристаллической структуры [18].

Амид никотиновой кислоты (Nic, NA) или амид (3-пиридинкарбоновой) кислоты, никотинамид, 3-пиридинкарбоксамид, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$ — протонный донорный растворитель, молекула которого содержит три конкурирующих донорных атома: кислород карбонильной группы, азот амидной группы и азот гетероцикла. Из литературных данных следует, что в большинстве исследованных соединений с переходными металлами-комплексобразователями никотинамид не проявляет склонности к координации через атом азота амидной группы, координация происходит через атом азота пиридинового кольца [50]. Аналогичное связывание обнаружено для продукта реакции между SbF_3 и Nic в метаноле молекулярного комплексного соединения (тип 1 : 2) состава $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)_2$ [51]. На основании ИК-спектроскопического исследования $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)_2$ сделан вывод о том, что в аддукте молекулы никотинамида образуют координационные связи с атомом сурьмы через гетероциклический атом азота. Структура соединения $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)_2$ описана в [52]. Результаты ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ исследования $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)_2$ приведены в [51, 53].

Следует отметить, что в работе [18] сообщается о синтезе сокристаллов $\text{SbF}_3 \cdot \text{nic}$ (тип 1 : 1), полученных механохимическим измельчением. Проведенное исследование соединения методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ -спектроскопии указывает на то, что в окружении атома Sb находятся два атома азота молекул никотинамида, являющихся донорами электронов.

Ацетамид (Ac, AA). Исследование взаимодействия различных солей с ацетамидом (амид уксусной кислоты, CH_3CONH_2) вызывает определенный интерес исследователей. Это связано с особенностями строения и свойств амбидентатного лиганда, который может присоединяться к атому комплексобразователя как через атом кислорода карбонильной

группы, так и через атом азота аминогруппы. Электронная плотность повышена на атоме кислорода в связи с тем, что положительный мезомерный эффект атома азота преобладает над его отрицательным индуктивным эффектом. Способность к формированию системы водородных связей у ацетамида выражена в меньшей степени, чем у карбамида, однако кристаллические комплексные соединения ацетамида с солями высокозарядных катионов также могут служить модельными системами супрамолекулярного типа.

В результате реакции трифторида сурьмы с ацетамидом в водном растворе синтезирован молекулярный комплекс состава $\text{SbF}_3(\text{CH}_3\text{CONH}_2)$ (тип 1 : 1), соединение исследовано методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ [33].

Краун-соединения. Краун-эфиры (краун-соединения) — макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырех — гетероатомы, которые связаны между собой этиленовыми мостиками. Как правило, гетероатомом в краун-соединениях является атом кислорода. Если один или несколько атомов кислорода заменены атомами азота или серы, то соответствующие соединения называются азкараун- или тиакраун-эфирами. Если краун-эфиры конденсированы с бензольными или циклогексановыми кольцами, то они относятся к бензокраун- или циклогексанкраун-эфирам.

Изучению закономерностей образования комплексов металлов с краун-соединениями посвящен ряд работ [54–58]. В [59] описаны синтез и кристаллические структуры трех аддуктов SbF_3 с различными азкараун-эфирами. Развивая исследования процессов комплексообразования между трифторидом сурьмы и краун-соединениями, авторы [60] синтезировали аддукт (1 : 1) трифторида сурьмы с дифенилсульфидом 18-членного дибензокраун-эфира. Прозрачные бесцветные кристаллы состава $\text{SbF}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{O}_5\text{S})$, пригодные для PCA, были выделены из метанольного раствора исходных компонентов; определена их кристаллическая структура.

В ходе экспериментальных исследований реакций оксатиамакроцикла 1,10-дитиа-4,7,13,16-тетраоксациклооктадекана ($[\text{18}] \text{aneO}_4\text{S}_2$) с галогенидами сурьмы(III) получены нейтральные комплексы трифторида сурьмы $[\text{SbF}_3([\text{18}] \text{aneO}_4\text{S}_2)]$, $[\text{SbF}_3([\text{18}] \text{aneO}_4\text{Se}_2)]$ и $[\text{SbF}_3([\text{15}] \text{aneO}_3\text{S}_2)]$, последний структурно охарактеризован [61]. В данной статье проведено сравнение впервые синтезированных соединений с ранее известными комплексами краун-эфиров и тиамacroциклов $\text{Sb}(\text{III})$.

Тиомочевина (tu) — диамид тиоугольной кислоты, тиокарбамид, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Впервые о наличии аддукта SbF_3 с монодентатным лигандом

tu — $\text{SbF}_3 \cdot \text{tu}$ (тип 1 : 1) сообщено в [62], там же была описана его кристаллическая структура. Авторы [63] выделили из метанольного раствора исходных реагентов, взятых в эквимольных количествах, прозрачные кристаллы желтого цвета с температурой плавления 178 °С, представлявшие собой смешанный аддукт $\text{SbF}_3(\text{phen})(\text{tu})$ (тип 1 : 1 : 1). Вещество исследовано методами ИК- и ^{121}Sb -мёссбауэровской спектроскопии, определена его кристаллическая структура.

1.2.3. Аддукты SbF_3 с аминокислотами

Исследование процессов комплексообразования аминокислот (АК), обладающих О, N-донорными группами, с различными металлами является одним из наиболее перспективных направлений бионеорганической химии. Аминокислоты, не имеющие помимо О, N-донорных дополнительных донорных групп (глицин, аланин, валин, лейцин), бидентатны: содержат кислую — карбоксильную группу и основную — аминогруппу. Такие АК координируются ионами металлов либо монодентатно, через атом кислорода карбоксильной группы, либо бидентатно, с образованием так называемого глицинатного пятичленного хелатного кольца или посредством обоих атомов кислорода депротонированной карбоксильной группы. Аминокислоты, имеющие дополнительные донорные группы (например фенилаланин и серин), способны к образованию более сложных структур. В водных растворах молекулы АК могут существовать в виде цвиттер-ионов, протонированных катионов или депротонированных анионов. Аддукты SbF_3 с аминокислотой впервые были получены и изучены Р.Л. Давидовичем с группой соавторов [64, 65]. В дальнейшем в ходе систематического изучения комплексообразования трифторида сурьмы в системах АК — $\text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (HF) были синтезированы и исследованы новые фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с различными АК.

Простейшей аминокислотой является глицин: α -аминоуксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Gly). Из всех известных аминокислот глицин наиболее часто использовался исследователями для синтеза солей аминокислот с нейтральными галогенидами металлов. Причиной этого, по мнению авторов [66], является тот факт, что глицин хорошо растворим в воде, а его небольшого размера, стерически гибкие молекулы легко включаются в кристаллы. Нередко в одной системе при различных соотношениях компонентов образуется более одной фазы.

Комплексные соединения аминокислоты глицина с трифторидом сурьмы (молекулярные аддукты и тетрафторидоантимонат(III) глицина) впервые были синтезированы из водных растворов с содер-

жанием Gly и SbF_3 в интервале мольных отношений компонентов от 0.5 : 1 до 4 : 1 [64]. При соотношении 4 : 1 из раствора после удаления осадка, представляющего собой продукт гидролиза SbF_3 , кристаллизуется молекулярный комплекс оксофторида сурьмы с глицином состава $\text{SbFO}(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ (тип 1 : 1). Кристаллическая структура аддукта $\text{SbFO}(\text{Gly})$ не установлена. Анализ ИК-спектра соединения указывает, во-первых, на полимерное его строение с мостиковыми связями $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ (наличие полимерного строения $\text{SbFO}(\text{Gly})$ подтверждается также отсутствием сигналов ЯКР $^{121},^{123}\text{Sb}$ при 77 К), а во-вторых, на координацию молекулы глицина, имеющей цвиттер-ионное строение, к атому сурьмы через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы.

Помимо $\text{SbFO}(\text{Gly})$ в [64] описаны аддукты состава $[\text{SbF}_3(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)]$ (тип 1 : 1) и $(\text{SbF}_3)_2(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ (тип 2 : 1). Комплекс $\text{SbF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ характеризуется синглетным спектром ЯКР $^{121},^{123}\text{Sb}$ при 77 К; при $T < 298$ К является пьезоэлектриком. Соединение $(\text{SbF}_3)_2(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ также проявляет пьезоэлектрические свойства при температуре ниже комнатной [64]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в обоих молекулярных комплексных соединениях молекула глицина имеет цвиттер-ионное строение и координируется к атому Sb через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы. На основании данных ИК- и ЯКР-спектроскопии авторами [64] было сделано предположение о димерном строении комплекса состава $(\text{SbF}_3)_2(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ с двумя неэквивалентными позициями атомов сурьмы (рентгеноструктурные данные, за исключением параметров кристаллической решетки, отсутствовали) [53, 64]. Выводы о строении соединения $(\text{SbF}_3)_2(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ были подтверждены при определении его кристаллической структуры.

Развивая исследования в системе $\gamma\text{-Gly} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (HF), авторы [67] получили монокристаллы комплексного соединения состава $(\text{SbF}_3)_2(\text{}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$, имеющие отличные от приведенных в [64] для аддукта такого же состава параметры кристаллической решетки. Определена структура $(\text{SbF}_3)_2(\text{Gly})$; изучен характер ионных движений во фторидной и протонной подсистемах молекулярного комплекса в температурном интервале 150–435 К методом ЯМР ^1H , ^{19}F [67]. Были также исследованы колебательные спектры $(\text{SbF}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ в сопоставлении со спектрами кристаллического γ -глицина и проведен скрининг биологического действия комплексного соединения *in vitro* в отношении типовых штаммов нескольких тест-культур патогенных микроорганизмов [68].

Как отмечено в обзоре [66], посвященном соединениям аминокислот с соединениями металлов, количество опубликованных исследований

структур аддуктов с «малыми» неполярными АК уменьшается с увеличением размера молекулы аминокислоты ($\text{Gly} > \text{Ala} > \text{Val} > \text{Leu}$). В согласии с этой тенденцией наибольшее количество различных комплексных соединений трифторида сурьмы с аминокислотами получено с глицином.

Единственное молекулярное комплексное соединение сурьмы(III) с α -аминоизовалериановой кислотой (*DL*-валин, Val), $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)$ (тип 1 : 1), получено в системе *DL*-Val — SbF_3 — H_2O (HF). Установлено, что соединение устойчиво при нагревании до 150 °С, а в интервале температур 200–400 °С интенсивно разлагается с образованием смеси оксидов сурьмы(III, V): валентинита (Sb_2O_3) и сервантита (Sb_2O_4)[69]. При перекристаллизации данного соединения из воды состав молекулярного комплекса не изменяется. ИК-спектр поглощения синтезированного комплекса и его кристаллическая структура описаны в [70, 71]. Трансформация спектра ЯМР ^{19}F аддукта $\text{SbF}_3(\text{Val})$ с изменением температуры обсуждена в статье [72].

Молекулярное комплексное соединение SbF_3 с 2-амино-4-метилвалериановой кислотой (*L*-лейцином, *L*-Leu) состава $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (тип 1 : 1) выделено при исследовании комплексообразования в системе *L*-Leu — SbF_3 — H_2O (HF). Анализ ИК-спектра поглощения соединения указывает на цвиттер-ионное строение АК в аддукте $\text{SbF}_3(\text{Leu})$, что подтверждено при определении его кристаллической структуры [73]. Вещество устойчиво при нагревании до 180 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению с последующим разложением соединения[69]. Изучена трансформация спектра ЯМР ^{19}F аддукта $\text{SbF}_3(\text{Leu})$ с изменением температуры, полученные данные опубликованы в [72].

Сведения о комплексных соединениях металлов с ароматической АК фенилаланином (2-амино-3-фенилпропионовой кислоты, (Phe)) незначительные. В монографии [66], являющейся наиболее исчерпывающим источником информации о соединениях металлов с аминокислотами, имеются сведения только о трех аддуктах Phe с различными солями металлов: *L*-Phe₂Pb(NO₃)₂·2H₂O, *DL*-Phe₂MoI₂·6H₂O, *DL*-Phe₂Nd(ClO₄)₃·7H₂O. К сожалению, в данном издании не удалось избежать ряда неточностей в отношении известных к моменту выхода книги комплексов трифторида сурьмы с АК. К примеру, не приведена опубликованная в 2011 году статья о синтезированном нейтральном комплексе фторида Sb(III) с *L*-фенилаланином [74]. Соединение $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$ (тип 1 : 1) получено в системе *L*-Phe — SbF_3 — H_2O (HF); изучен ИК-спектр поглощения соединения, определена его кристаллическая структура [74]. Аддукт устойчив при

нагревании до 203 °С. Конечным продуктом, полученным при 600 °С, как и в случае с $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)$, является смесь оксидов сурьмы(III, V) [69]. Спектр ЯМР ^{19}F аддукта $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)$ с изменением температуры исследован в работах [69, 75].

Результаты исследования состояния молекулярных аддуктов $\text{SbF}_3(\text{Gly})$, $(\text{SbF}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$, $\text{SbF}_3(\text{Val})$, $\text{SbF}_3(\text{Leu})$, $\text{SbF}_3(\text{Phe})$ в водных растворах рассмотрены в разделе 1.4. О биологическом действии $(\text{SbF}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ сообщено в разделе 5.3.

Таким образом, установлено образование четырех типов молекулярных комплексных соединений трифторида сурьмы с нейтральными органическими донорными лигандами (L): $(\text{SbF}_3)_2\text{L}$, SbF_3L , SbF_3L_2 и $\text{SbF}_3\text{LL}'$. Синтезировано также два типа аддуктов с оксофторидом сурьмы: $\text{SbFO}(\text{Gly})$ и $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}[(\text{CO}(\text{NH}_2))_2]$.

1.3. Гомолигандные фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с однородными катионами

Систематика фторанионов соединений $\text{Sb}(\text{III})$, включая анионы $[\text{SbF}_4]^-$, $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]^-$ и $[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$, обсуждена в обзоре [76]. К началу проведенных исследований в Институте химии ДВНЦ АН СССР (1970 год) по химии и строению фторидных соединений сурьмы(III) комплексные фториды сурьмы(III) представляли собой малоизученную группу неорганических соединений. Фторидные соединения сурьмы(III) с щелочными металлами и аммонием впервые были синтезированы из водных растворов в середине XIX века [1]. Действием карбонатов щелочных металлов и аммония (M) на растворы Sb_2O_3 в плавиковой кислоте были получены вещества с отношением $\text{MF} : \text{SbF}_3$ в твердой фазе, равным 1 : 4 ($\text{MSb}_4\text{F}_{13}$), 1 : 3 ($\text{MSb}_3\text{F}_{10}$), 1 : 2 (MSb_2F_7), 1 : 1 (MSbF_4), 4 : 7 ($\text{M}_4\text{Sb}_7\text{F}_{25}$), 2 : 1 (M_2SbF_5) и 3 : 1 (M_3SbF_6). Следующие сведения о них появились в середине XX века, когда Бистром с сотрудниками впервые выполнил рентгеноструктурные исследования ряда фторидных соединений сурьмы(III) [1, 3, 5, 6, 77, 78]. Вызывали сомнения составы синтезированных соединений $\text{CsSb}_3\text{F}_{10}$ и $\text{Cs}_4\text{Sb}_7\text{F}_{25}$, индивидуальность которых не была однозначно установлена, а также существование соединений M_3SbF_6 и $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$. Сведения о фтороантимонатах(III) с органическими катионами в литературе отсутствовали.

Представляло интерес исследовать взаимодействие в водном растворе между фторидом сурьмы(III) (SbF_3) и фторидами одновалентных катионов (M: щелочных металлов, аммония, таллия), ряда органических оснований в широком интервале мольных отношений компонентов

($\text{MF} : \text{SbF}_3 = 0.05 : 1-10 : 1$), определить составы полученных соединений, изучить их зависимость от природы катиона и условий синтеза, а также изучить их свойства и строение.

Первые полученные в Институте химии результаты по синтезу фторидоантимонатов(III) щелочных металлов и аммония из водных растворов обсуждены в [3]. В ходе продолжающихся исследований были получены многочисленные фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с различными внешнесферными катионами в разных условиях, влияющих как на процесс комплексообразования, так и на свойства синтезированных веществ. Обсуждению имеющихся к настоящему времени сведений о фторидных комплексных соединениях сурьмы(III) с различными внешнесферными катионами (в том числе и литературных данных) посвящен настоящий раздел.

1.3.1. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония и таллия

1.3.1.1. Система $\text{LiF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Сведения о фторидных соединениях сурьмы(III) с литием практически отсутствовали. В старых работах [1] сообщалось о получении из водного раствора соединения состава $\text{Li}_3\text{Sb}_2\text{F}_9$, индивидуальность которого не была доказана. Последующие попытки синтезировать данное соединение из водных растворов фторидов лития и сурьмы(III) долгое время не имели успеха, поскольку, как правило, выделялся кристаллический продукт гидролиза трифторида сурьмы состава $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, описанный в [25, 28].

Выполненные нами исследования системы $\text{LiF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ показали, что в данной системе образуется не $\text{Li}_3\text{Sb}_2\text{F}_9$, а тетрафторидоантимонат(III) лития LiSbF_4 , спектр ЯКР которого описан в [36]. Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы LiSbF_4 , а также кристаллы для впервые синтезированного гептафторидодиантимоната(III) лития LiSb_2F_7 были получены из системы $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ (мольные отношения исходных компонентов $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Sb}_2\text{O}_3$ 0.5–1 : 2). Структуры полученных комплексных соединений, а также их ИК- и ^7Li , ^{19}F ЯМР-спектры описаны в [79]. В твердофазной системе $\text{LiF} - \text{SbF}_3$ получено лишь одно соединение состава $\text{Li}_3\text{Sb}_2\text{F}_9$ [21, 24, 80].

1.3.1.2. Система $\text{NaF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{NaF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале мольных отношений компонентов $\text{NaF} : \text{SbF}_3$ от 0.05 : 1 до 3 : 1 последовательно образуются следующие кристаллические вещества: $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, NaSbF_4 и Na_2SbF_5 [3, 26, 81]. Кристаллические структуры NaSbF_4 и Na_2SbF_5 описаны соответственно в [82] и [83]. В ряде работ была допущена неточность в установлении состава

соединения $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, которому ранее приписывалась формула NaSb_2F_7 [3, 6, 9, 77, 81, 84]. Однако исследование кристаллической структуры позволило установить, что указанное соединение имеет состав $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ [85]. Недавно структура $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ была повторно исследована и уточнена в ходе изучения нелинейно-оптических свойств монокристаллов, выращенных медленным выпариванием водных растворов [86]. Полученные авторами [86] результаты позволили им предложить соединение $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ в качестве перспективного материала для применения в ИК-области с высоким порогом лазерного повреждения.

Состав соединения $\text{Na}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, приведенный в [84], вызывает сомнения, поскольку его индивидуальность не подтверждена. Остаются открытыми также вопросы о существовании фторидных комплексов $\text{NaSb}_4\text{F}_{13}$, NaSb_2F_7 [3] и $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{F}_{18}$ [87]. Авторы [88] утверждают, что им удалось вырастить монокристалл NaSb_2F_7 , но рентгеноструктурные данные для этого соединения отсутствуют. Вероятно, варьированием условий возможно синтезировать разные по составу фторидные комплексы сурьмы(III) с катионом натрия, однако это требует дополнительных исследований различных систем $\text{NaF} - \text{SbF}_3 - \text{Y}$ (Y = растворитель).

Кристаллогидрат гептафторидоантимоната(III) натрия состава $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89, 90] был синтезирован в системе $\text{NaSCN} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении компонентов $\text{NaSCN} : \text{SbF}_3$ 0.5 : 1, исследована его кристаллическая структура. Первоначально этому комплексу приписывалась формула $\text{NaSb}_2\text{F}_6(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [91, 92]. Методом ЯМР ^{19}F было установлено [89], что фторидная подрешетка соединения $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ остается жесткой в интервале температур 150–343 К. При перекристаллизации $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из воды и нагревании его в области 343–423 К соединение разлагается с образованием стабильных комплексов $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ и NaSbF_4 , описанных ранее в литературе.

В работах индийских исследователей [93, 94] сообщается о выращенном из раствора, содержащего Sb_2O_3 , HF (48 %) и NaF , монокристалле (размер $30 \times 8 \times 8$ мм) состава $\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{F}_9$; приведены снимок кристалла, рентгенографические параметры образца, однако кристаллическая структура соединения не описана.

ИК-спектры поглощения фторидоантимонатов(III) натрия исследованы в работах [3, 6, 7, 20, 22, 95], мёссбауэровские спектры — в [9], термическая устойчивость — в [3, 7, 77, 81], спектры ЯМР ^{19}F — в [12, 13, 96, 97], спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ — в [3, 14, 98, 99–101]. Электрофизические свойства наиболее полно изучены для Na_2SbF_5 [94, 95, 102, 103].

Твердофазный синтез между фторидами натрия и сурьмы(III) приводит к образованию таких же по составу фторидных комплексных соединений,

как полученных из водных растворов: $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, NaSbF_4 и Na_2SbF_5 . Следует отметить, что параметры кристаллических решеток этих фторидоантимонатов(III) несколько меньше, а значения плотности несколько выше, чем у соединений, полученных из раствора [21, 24, 80].

Из растворов муравьиной (HCOOH) и уксусной (CH_3COOH) кислот при взаимодействии фторидов натрия и сурьмы(III) получено лишь одно соединение состава Na_2SbF_5 [104, 105].

1.3.1.3. Система $\text{KF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{KF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области мольных отношений компонентов $\text{KF} : \text{SbF}_3$ 0,01–5 : 1 методом препаративной химии установлено образование фторидных комплексных соединений составов $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$, KSb_2F_7 , $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$, $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, KSbF_4 (две полиморфные модификации α - и β -) и K_2SbF_5 [3, 7, 9, 21, 26, 81, 106–109]. При взаимодействии водных растворов KNO_2 и SbF_3 был получен кристаллогидрат состава $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [110]. Существование соединения $\text{K}_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$, полученного в работе [111], вызывает сомнение.

Изучены кристаллические структуры $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ [112], KSb_2F_7 [113], K_2SbF_5 [5, 114–117], а также двух полиморфных форм (α и β) KSbF_4 [118, 119]. Соединение β - KSbF_4 было получено в виде небольшого числа примесных монокристаллов при синтезе α - KSbF_4 взаимодействием в водном растворе SbF_3 и KF при мольном соотношении компонентов, равном 1 : 1. Получить β -фазу соединения в индивидуальном состоянии до сих пор не удалось.

ИК-спектры поглощения соединений фторидоантимонатов(III) калия приведены в [3, 6, 7, 99, 106, 111]. Термические свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с катионом калия изучены довольно подробно и опубликованы в ряде работ [3, 11–13, 77, 81, 102, 120–122]. Описаны также их оптические [7] и электрофизические свойства [13, 102, 103, 123], спектры ЯМР [12, 22, 96, 97, 103, 121, 124, 125], рентгеноэлектронные (РЭС) [10], мёссбауэровские [107], ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ [14, 15, 33, 99, 100, 101, 122, 126–131] и ЭПР [22] спектры. Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов K_2SbF_5 при фазовых переходах [115–117]. Интерес к фторидным соединениям сурьмы(III) возрос в связи с обнаружением у некоторых из них суперионной проводимости и необычных электрооптических свойств, о чем свидетельствует всплеск публикаций. В последнее десятилетие появилась серия работ группы индийских ученых, посвященных исследованиям различных свойств — микротвердости, диэлектрической проницаемости, проводимости по переменному току, фотопроводимости — кристаллов фторидоантимонатов(III) $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$, KSb_2F_7 , KSbF_4 и K_2SbF_5 [132–136].

В твердофазной системе $\text{KF} — \text{SbF}_3$ обнаружено образование комплексных соединений: $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$, KSb_2F_7 , $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, KSbF_4 и K_2SbF_5 [21, 24, 80, 108].

Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с катионом калия могут быть получены также в других реакционных системах. Так, например, из раствора муравьиной кислоты получены фторидоантимонаты(III) калия состава KSb_2F_7 , K_3SbF_6 и сольват $\text{K}_3\text{SbF}_6 \cdot 3\text{HCOOH}$ [104], а из раствора уксусной кислоты — KSb_2F_7 , K_2SbF_5 и сольват $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ [137].

1.3.1.4. Система $\text{RbF} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействие исходных компонентов RbF и SbF_3 в системе $\text{RbF} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию следующих кристаллических веществ: $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{RbSb}_3\text{F}_{10}$, RbSb_2F_7 , $\text{Rb}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, RbSbF_4 и Rb_2SbF_5 [3, 6, 7, 26, 81, 106, 109]. В ряде работ сообщается о получении соединения состава $\text{RbSb}_3\text{F}_{10}$ и исследовании его методами ИК, γ -резонансной и РЭС спектроскопии [7, 26, 107]. Кристаллы $\text{RbSb}_3\text{F}_{10}$, как и кристаллы $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, являются оптически одноосными [7]. Сведения о соединении $\text{Rb}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ в литературе ограничены [26]. Кристаллы $\text{Rb}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, образующиеся из водного раствора, непригодны для определения кристаллической структуры. Фторидоантимонаты(III) рубидия изучены методами ИК- [3, 6, 7, 20, 22], ЯКР- [3, 14, 98, 100, 101, 138], ЯМР- [13, 22, 96, 97, 103; 139], ЯГР- [7, 9], РЭС- [107] спектроскопии и термогравиметрии [3, 77, 81, 120]. Оптические и некоторые электрофизические свойства изучены в [7, 102, 123]. Кристаллические структуры определены для $\text{RbSb}_3\text{F}_{10}$ [140], RbSb_2F_7 [141] и RbSbF_4 [13, 139, 142]. Соединение RbSbF_4 относится к классу суперионных проводников [139].

При твердофазном взаимодействии в системе $\text{RbF} — \text{SbF}_3$ получено шесть соединений $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{RbSb}_3\text{F}_{10}$, RbSb_2F_7 , $\text{Rb}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, RbSbF_4 и Rb_2SbF_5 [21, 24, 108], составы которых аналогичны фторидоантимонатам(III) рубидия, получаемым из водного раствора.

Из растворов безводных карбоновых кислот выделено, кроме трех известных гепта-, тетра- и пентафторидоантимонатов(III) рубидия, новое фторидное соединение сурьмы(III) состава $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{F}_9$, образующееся только в присутствии муравьиной кислоты [105, 143].

1.3.1.5. Система $\text{CsF} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$. Из водного раствора получено пять типов фторидоантимонатов(III) цезия состава: $\text{CsSb}_4\text{F}_{13}$, CsSb_2F_7 , $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, CsSbF_4 и Cs_2SbF_5 [3, 7, 26, 81, 106, 111]. Кристаллические структуры определены для CsSb_2F_7 [144], $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ [145] и CsSbF_4 [146]. Известен патент на способ получения пентафторидоантимонатов(III) калия, рубидия и цезия [109].

Фторидоантимонаты(III) цезия исследованы методами ИК- [3, 6, 7, 20, 22, 106], ЯКР- [3, 14, 33, 98, 100, 101, 122, 130, 138], ЯМР- [12, 13, 22, 96, 97, 103; 122, 124, 125], ЯГР- [9, 107] и РЭС- [10, 107] спектроскопии. Термические свойства фторидоантимонатов(III) цезия описаны в [77, 81, 120], а некоторые оптические и электрофизические свойства — в [102, 107, 123]. В твердофазной системе CsF — SbF₃ получены соединения такого же состава, как и из водных растворов [21, 24, 108].

Состав соединений, полученных при взаимодействии фторидов цезия и сурьмы(III) в растворах муравьиной или уксусной кислоты, зависит от растворителя. Так, в системе HCOOH — SbF₃ — CsF образуются тридека-, гепта- и пентафторидоантимонаты(III), а в системе с уксусной кислотой — CsSb₂F₇, CsSbF₄ и Cs₂SbF₅ [143, 147].

1.3.1.6. Система NH₄F — SbF₃ — H₂O. Составы синтезированных фторидоантимонатов(III) аммония относятся к семи типам: NH₄Sb₄F₁₃, NH₄Sb₃F₁₀, NH₄Sb₂F₇, (NH₄)₂Sb₃F₁₁, (NH₄)₃Sb₄F₁₅, NH₄SbF₄ и (NH₄)₂SbF₅ [3, 26, 81, 106]. В [111, 148] сообщалось о синтезе соединения состава (NH₄)₄Sb₅F₁₉, что требует, на наш взгляд, подтверждения. При мольных отношениях NH₄F : SbF₃, меньших 0.1 : 1, образуется оксофторид Sb₃O₂F₅ [25].

Изучены кристаллические структуры фторидоантимонатов(III) аммония: (NH₄)Sb₄F₁₃ [149], NH₄Sb₃F₁₀ [140], (NH₄)₂Sb₃F₁₁ [150], (NH₄)₃Sb₄F₁₅ [145], NH₄SbF₄ [151, 152] и (NH₄)₂SbF₅ [5, 153].

Проведена локализация атомов водорода и рассмотрен характер распределения электронной плотности в структуре (NH₄)₂SbF₅ [154], кристаллы которого обладают значительным двулучепреломлением. Электрофизические свойства (NH₄)₂SbF₅ описаны в [102, 155, 156], а в работах [157, 158] обсуждены кристаллооптические свойства и аномалии в изменении теплоемкости вещества. Установлено, что полиморфные превращения в комплексных фторидах NH₄Sb₂F₇, (NH₄)₂Sb₃F₁₁, (NH₄)₃Sb₄F₁₅ и NH₄SbF₄ являются фазовыми переходами в суперионное состояние [159]. В работах [160, 161] приведены результаты исследования физико-химических свойств монокристаллов NH₄Sb₃F₁₀ и NH₄SbF₄ и влияние различных допантов на рост кристаллов и изменение их свойств.

Фторидоантимонаты(III) аммония исследованы также методами спектроскопии: ИК [3, 6, 20, 22, 106], ЯКР ^{121,123}Sb [3, 14, 99, 101, 149, 155, 162, 163], ЯМР [12, 22, 96, 103, 124, 151, 159, 164–167], ЯГР [107]. Выращенные монокристаллы NH₄Sb₃F₁₀ и NH₄Sb₂F₇ охарактеризованы в работах [168, 169].

Изучение комплексообразования трифторида сурьмы с фторидом аммония в карбоновых кислотах показало образование только одного комплексного соединения — $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [104, 147].

1.3.1.7. Система $\text{TlF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Все фторидоантимонаты(III) таллия, описанные в литературе, получены из водного раствора. Они характеризуются следующими составами: $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{TlSb}_3\text{F}_{10}$, TlSb_2F_7 , TlSbF_4 и Tl_2SbF_5 [2, 26, 106, 148].

Известно несколько изоструктурных рядов фторидоантимонатов(III) щелочных металлов, аммония и таллия [5]. Параметры элементарных ячеек ряда $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ и Tl) приведены в [170], а структуры определены для комплексных соединений с катионами калия, аммония [112, 149] и таллия [171]. В изоструктурных рядах $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$, Tl) известна структура соединения с катионом аммония [140], а в ряду M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, Tl) — с катионами калия [5, 114–117] и аммония [153]. Определены также кристаллические структуры TlSb_2F_7 [172] и TlSbF_4 [152].

Сведения о физико-химических свойствах фторидоантимонатов(III) таллия по сравнению с аналогичными по составу соединениями с катионами щелочных металлов и аммония в литературе немногочисленны [12, 33]. ИК-спектры поглощения приведены в [106], мёссбауэровские спектры — в [148]. Свойства фторидоантимонатов(III) таллия в области 220–510 К (ионная подвижность, фазовые переходы) исследованы методом ЯМР ^{19}F в сочетании с электрофизическим исследованием поликристаллических образцов методом комплексного импеданса [96, 139, 173–175]. Ионная проводимость и диэлектрические явления в гептафторидоантимоните таллия, TlSb_2F_7 , описаны в [102]. Поведение фторидоантимонатов(III) таллия изучено методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в диапазоне температур от 77 до примерно 300 К [100, 101, 138, 176–178]. Фторидоантимонаты(III) таллия ($\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{TlSb}_3\text{F}_{10}$, TlSb_2F_7 , TlSbF_4) выше 400 К претерпевают фазовые переходы в суперионное состояние: значения удельной проводимости в области температур 400–430 К равны 10^{-3} – 10^{-4} См/см [139, 173–175].

1.3.2. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с протонированными катионами органических оснований

1.3.2.1. Система $\text{CN}_3\text{H}_6\text{F} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Соли гуанидиния могут образовывать комплексные соединения с трехвалентой сурьмой разного состава [179]. Известны четыре фторидоантимоната(III) гуанидиния состава: $\text{CN}_3\text{H}_6\text{Sb}_4\text{F}_{13}$, $\text{CN}_3\text{H}_6\text{Sb}_2\text{F}_7$, $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_5$ [98].

В связи с изучением влияния природы катиона на свойства пента- и тетрафторидоантимонатов(III) гуанидиния появились и другие исследования комплексных фторидов сурьмы(III) с катионом гуанидиния. В кристаллах $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ при 253 К были обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости и скачок электропроводности, которые указывают на наличие фазового перехода в соединении [102]. В [99] исследован поликристаллический образец этого комплексного соединения методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в диапазоне температур 77–260 К. Установлено, что в области 90–190 К соединение $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ проявляет пьезоэлектрические свойства. Для выяснения характера фазовых переходов в $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ была определена его кристаллическая структура при 297 и 153 К [180]. Установлено, что фазовый переход в $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ при 253 К относится к типу смещения.

Кристаллическая структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_5$ не определена. Согласно ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ исследованию [98], атомы сурьмы в элементарной ячейке соединения в диапазоне 77–270 К эквивалентны, как и в соединениях M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Спектр ЯМР пентафторидоантимоната(III) гуанидиния описан в [96, 103].

Гептафторидоантимонат(III) гуанидиния, $\text{CN}_3\text{H}_6\text{Sb}_2\text{F}_7$, исследован методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в области 77–290 К [176] в сравнении с комплексными соединениями такого же состава с катионами калия, цезия и таллия.

1.3.2.2. Система $\text{CN}_4\text{H}_7\text{F} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. С катионом аминокатиона гуанидиния (CN_4H_7^+) синтезировано три фторидных комплексных соединения сурьмы(III): $\text{CN}_4\text{H}_7\text{Sb}_2\text{F}_7$, $\text{CN}_4\text{H}_7\text{SbF}_4$ и $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{SbF}_5$, которые изучены методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ при 77 К [36].

1.3.2.3. Система $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{F} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Получено три фторидных комплексных соединения сурьмы(III) с катионом диэтиламмония (Et_2NH_2^+): гепта- ($\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Sb}_2\text{F}_7$), тетра- ($\text{Et}_2\text{NH}_2\text{SbF}_4$) и пента- ($(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{SbF}_5$) фторидоантимонаты(III). Соединения исследованы рентгенографически, а также методами ИК- и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ -спектроскопии [53, 101, 181].

1.3.2.4. Система $\text{Et}_4\text{NF} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. С катионом тетраэтиламмония синтезировано одно фторидное комплексное соединение сурьмы(III) состава $\text{Et}_4\text{NSb}_2\text{F}_7$ [181], которое исследовано рентгенографически и методом ИК-спектроскопии.

1.3.2.5. Система $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{F} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Катион дипропиламмония (Pr_2NH_2^+) использован в образовании трех фторидоантимонатов(III) состава: $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Sb}_2\text{F}_7$, $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{SbF}_4$ и $(\text{Pr}_2\text{NH}_2)_2\text{SbF}_5$. Соединения изучены рентгенографически, описаны их ИК- и ЯКР-спектры [53, 181].

1.3.2.6. Система $Bu_2NH_2F—SbF_3—H_2O$. Получено одно комплексное соединение сурьмы(III) с катионом дибутиламмония ($Bu_2NH_2^+$) с молекулярной формулой $Bu_2NH_2SbF_4$. Описание синтеза соединения и его ИК-спектр поглощения приведены в [181].

1.3.2.7. Система $Bu_4NF—SbF_3—H_2O$. С катионом тетрабутиламмония (Bu_4N^+ , $(C_4H_9)_4N^+$) фторид сурьмы(III) образует два комплексных соединения, составы которых отвечают формулам $Bu_4NSb_2F_7$ и Bu_4NSbF_4 ; они исследованы рентгенографически и методом ИК-спектроскопии [181]. Спектр ЯКР $^{121,123}Sb$ при 77 К соединения Bu_4NSbF_4 обсуждается в [36, 53], сигналы изотопов сурьмы в соединении $Bu_4NSb_2F_7$ не регистрируются.

1.3.2.8. Системы азолы — $SbF_3—H_2O$ (HF). В последние годы интенсивно исследуются комплексные соединения металлов с гетероциклическими основаниями, к которым, в частности, относятся азолы. Некоторые из них нашли практическое применение в фотографии и аналитической химии, в качестве фунгицидов и противозносных присадок к маслам. В литературе описаны, главным образом, координационные соединения 3d-металлов с азолами. Известны также молекулярные комплексные соединения трифторида сурьмы с имидазолом (L) двух типов: SbF_3L_2 и SbF_3L [31].

Будучи слабыми основаниями, азолы (A) в кислых растворах образуют положительно заряженные протонированные формы, которые могут выступать в качестве катионов.

Ряд комплексных фторидов сурьмы(III) с протонированными катионами 1,2,4-триазола (A_I), 3-амино- (A_{II}), 4-амино-1,2,4-триазола (A_{III}) и 5-аминотетразола (A_{IV}) синтезирован и изучен в ИХ ДВО РАН. Получены соединения с монопротонированными катионами составов: $C_2N_3H_4Sb_2F_7$ (катион A_IH^+), $C_2N_4H_5SbF_4$ (катион $A_{II}H^+$), а также с дипротонированным $C_2N_4H_6(SbF_4)_2$ (катион $A_{III}H_2^{2+}$), $C_2N_4H_5SbF_4$ (катион $A_{III}H^+$) и $CN_3H_4SbF_4$ (катион $A_{IV}H^+$), которые исследованы методами ИК- и ЯКР $^{121,123}Sb$ -спектроскопии [182].

Описаны кристаллические структуры трех комплексных фторидов сурьмы(III) с протонированными катионами 1,2,4-триазолия (A_IH^+), 3-амино- (A_{II}) и 4-амино-1,2,4-триазола ($A_{III}H^+$): гептафторидоантимонат(III) [183] и тетрафторидоантимонаты(III) [142, 184]. В работе [184] определена кристаллическая структура впервые синтезированного фторидоатимоната(III) с дипротонированным катионом 3-амино-1,2,4-триазолия ($A_{III}H_2^{2+}$).

1.3.2.9. Система Nic — $SbF_3—H_2O$. Амид никотиновой кислоты $C_5H_4NCONH_2$ относится к N-донорным лигандам. Кроме аддукта

$\text{SbF}_3(\text{Nic})_2$ (раздел 1.2) синтезированы два комплексных соединения состава $\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCONH}_2\text{Sb}_2\text{F}_7$ и $\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCONH}_2\text{SbF}_4$ [51]. Рентгенографические данные и обсуждение характера связей в этих соединениях, исследованных с помощью ИК- и ЯКР-спектров, приведены в [51, 53].

1.3.2.10. Система $\text{Vip} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O} (\text{HF})$. Биπиридин, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$, относится к классу гетероциклических оснований. Взаимодействие 2,2'-биπиридина с фторидом сурьмы(III) в водном растворе приводит к образованию одного комплекса состава $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{Sb}_2\text{F}_7$ [45]. Соединение $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{Sb}_2\text{F}_7$ охарактеризовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, установлена его кристаллическая структура [45]. Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ этого комплекса с катионом VipH^+ изучены в [33].

В [185] приведено описание синтезов девяти комплексных фторидных соединений сурьмы(III) с катионами πиридиния и его производных в бинарных системах $\text{SbF}_3 - \text{RF}$ ($\text{R} = \pi$ иридиния, 2-хлорπиридиния, 3-хлорπиридиния, 2-бромπиридиния и 3-бромπиридиния), которые соответствуют составам $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$, MSb_2F_7 и MSbF_4 .

1.3.2.11. Система $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O} (\text{HF})$. В работах [186, 187] описаны комплексные соединения фторида сурьмы(III) с двухзарядными органическими катионами — гидразиния и этилендиаммония. Авторами работы [186] получен пентафторидоантимонат(III) гидразиния — $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SbF}_5$ с двухзарядным катионом. Исследована его структура и ионная проводимость.

1.3.2.12. Система $\text{EnH}_2\text{F}(\text{HF}_2) - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Этилендиамин (En), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ относится к группе органических оснований, его взаимодействие с плавиковой кислотой приводит к образованию бифторида этилендиаммония состава $\text{EnH}_2\text{F}(\text{HF}_2)$.

С целью выяснения влияния размера, заряда и природы катиона органического основания на состав и строение комплексных фторидов сурьмы(III) были синтезированы фторидоантимонаты(III) этилендиаммония из бифторида этилендиаммония и SbF_3 [187]. С двухзарядным катионом этилендиаммония $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}^{2+}$ (EnH_2^{2+}) получено три комплексных соединения состава: $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{SbF}_4)_2$, $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{SbF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2\text{H}_2\text{SbF}_9$, которые исследованы методами ИК- и ЯКР-спектроскопии [187].

Особый интерес представляло синтезированное соединение $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2\text{H}_2\text{SbF}_9$. На основании анализа ИК-спектра соединения и сопоставления его с ИК-спектрами известных фторидоантимонатов(III) с различными одновалентными катионами, с одной стороны, и $\text{EnH}_2\text{F}(\text{HF}_2)$, с другой стороны, было установлено, что в состав $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2\text{H}_2\text{SbF}_9$ входят бифторид-ионы, а соединение содержит комплексные анионы

$[\text{SbF}_5]^{2-}$. Полученные данные позволяют представить состав соединения в виде двойной соли $\text{EnH}_2\text{SbF}_5 \cdot \text{EnH}_2\text{F}(\text{HF}_2)$ [187].

1.3.3. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с аминокислотами

1.3.3.1. Система $\text{Gly} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O} (\text{HF})$. При взаимодействии глицина (Gly , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}$) со фторидом сурьмы(III), помимо трех аддуктов (раздел 1.2), получено также комплексное соединение с катионом глициния состава $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})\text{SbF}_4$ [64]. Характер связей в тетрафторидоантимонате(III) глициния исследован методами ИК-, ЯКР-, ЯМР-спектроскопии и ДСК [53, 64, 188]. Авторы работы [188] провели сравнение характера динамических процессов в комплексных фторидах $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ и $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)_3[\text{InF}_6]$ и предложили механизмы появления ионной подвижности в этих комплексных фторидах. Установлена связь между данными ЯМР, ионной подвижностью и строением этих комплексных соединений.

1.3.3.2. Система $\beta\text{-Ala} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O} (\text{HF})$. Аланин (Ala), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ является следующей аминокислотой в гомологическом ряду алифатических АК. Хотя растворимость аланина в воде достаточно высока, склонность его к комплексообразованию с металлами ниже, чем у глицина. Авторы [66] объясняют затрудненное протекание реакций тем, что кристаллы аланина энергетически стабильнее многих соединений. В своих исследованиях авторы [189] использовали так называемую «нестандартную АК» — 3-аминопропановую, или β -аланин ($\beta\text{-Ala}$) — природную АК, входящую в состав ряда биологически активных соединений (основная составляющая кофермента АК). При взаимодействии в водном растворе фторида сурьмы(III) с β -аланином в присутствии фтороводородной кислоты при различных соотношениях реагентов выделены в кристаллическом состоянии два соединения: кристаллогидрат состава $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бесцветные прозрачные многогранники) и безводный тетрафторидоантимонат(III) β -аланиния, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]\text{SbF}_4$ (искаженные тетрагональные призмы). Определены структуры обоих комплексных соединений, причем соединение $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является первым структурно исследованным фторидоантимонатом(III) среди многочисленных и разнообразных по составу комплексных фторидов сурьмы(III) с одновалентными катионами, который кристаллизуется с молекулой воды [189].

Исследование $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{SbF}_4$ методом ЯКР ^{121,123}Sb показало, что атомы сурьмы в структуре соединения $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4$ при комнатной температуре занимают эквивалентные позиции,

в то время как при 77 К спектр ЯКР указывает на появление в элементарной ячейке двух неэквивалентных положений атомов Sb, что свидетельствует о фазовом переходе в соединении при понижении температуры [190]. Данное вещество обладает небольшой устойчивостью в водном растворе [191]. Скрининговое исследование антибактериальных свойств $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4$ по отношению к ассоциации морских бактерий (раздел 5.3) не выявило достоверного влияния на их развитие [192].

1.3.3.3. Система $DL\text{-Val} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (HF). Валин, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^-$, (2-амино-3-метилбутановая кислота, аминоизовалериановая кислота) (Val) — алифатическая α -аминокислота, одна из 20 протеиногенных аминокислот, входит в состав практически всех известных белков.

С аминокислотой *DL*-валином получено и структурно исследовано комплексное соединение моногидрат тетрафторидоантимоната(III) валиния — $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [71, 193]. Вещество устойчиво при хранении на воздухе, хорошо растворимо в воде. Состояние соединения в водном растворе описано в [191]. При перекристаллизации соединения из воды моногидрат тетрафторидоантимоната(III) валиния разлагается с образованием молекулярного аддукта $\text{SbF}_3(\text{Val})$. ИК-спектры поглощения синтезированного тетрафторидоантимонита валиния приведены в [70, 71]. Термические свойства и ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучены методом ЯМР ^1H , ^{19}F [194]. Антимикробные свойства по отношению к ассоциации морских бактерий и некоторым штаммам патогенных микроорганизмов рассмотрены в [192] (раздел 5.3).

1.3.3.4. Система $L\text{-Leu} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (HF). При взаимодействии в растворе фтороводородной кислоты фторида сурьмы(III) с 2-амино-4-метилвалериановой кислотой (*L*-лейцином, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, *L*-Leu), протеиногенной алифатической АК, при мольном соотношении компонентов 1 : 1 образуется координационное соединение состава $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$, кристаллизующееся в форме бесцветных прозрачных длинных игл, сростающихся в объемные пирамидальные образования. Кристаллическая структура соединения представляет собой новый структурный тип тетрафторидоантимоната(III) и описана в [195]. Состояние комплексного соединения в водных растворах описано в [191].

Тетрафторидоантимонат(III) лейциния претерпевает необратимый фазовый переход при 130 °С, сопровождающийся изменением агрегатного состояния (вещество становится вязким) и последующим разложе-

нием с образованием металлической сурьмы [69]. Изменения спектра ЯМР ^{19}F в области 300–420 К комплексного соединения $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ обсуждаются в [72].

1.3.3.5. Система $DL\text{-Ser} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (HF). Серин, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, (Ser), (2-амино-3-гидроксипропионовая кислота, β -гидроксиаланин, α -амино- β -оксипропионовая кислота) — алифатическая гидроксиаминокислота, входящая в состав белков и некоторых сложных липидов. Небольшая полярная АК серин хорошо растворима в воде и обладает дополнительным атомом кислорода в боковой цепи, который может действовать как донорный атом лиганда. Тем не менее имеется лишь несколько сообщений о комплексных соединениях этой аминокислоты и нейтральных солей ($L\text{-SerCaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $L\text{-SerHoCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [66]. По-видимому, кристаллы этой аминокислоты кристаллизуются гораздо легче, чем ее соли (как это было обнаружено для аланина).

При исследовании комплексообразования в системе $DL\text{-Ser} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (HF) получены два комплексных соединения, определены их кристаллические структуры: тетрафторидоантимоната(III) DL -сериния $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$ [196] и — первого в группе координационных соединений фторида сурьмы(III) с АК — гептафторидодиантимоната(III) DL -сериния состава $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ [197].

Комплексное соединение $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ устойчиво при хранении на воздухе, хорошо растворимо в воде. Термические свойства $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ и ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах соединения, изученная методом ЯМР ^{19}F , ^1H , описаны в работе [194].

1.4. Комплексообразование фторида сурьмы(III) в водном растворе

Знания о синтезе, составе, структуре и физико-химических свойствах комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) в твердом состоянии к концу XX века представлялись достаточно обширными: были определены составы большого количества соединений и установлены основные закономерности образования и структуры фторидоантимонатов(III) металлов в зависимости от соотношения $\text{F} : \text{Sb}$ в них. Однако, несмотря на широкий спектр исследований веществ в твердом состоянии, оставались открытыми некоторые вопросы воспроизводимого синтеза фторидоантимонатов(III) в области малых мольных отношений исходных компонентов $\text{MF} : \text{SbF}_3$, практически отсутствовали сведения о формах нахождения фторидных соединений сурьмы(III) в водных

растворах. К настоящему времени в химии координационных соединений разработаны основные теоретические положения, позволяющие целенаправленно вести процесс формирования внутренней сферы комплексных соединений. И, хотя универсальных методов не существует, имеется ряд частных закономерностей, позволяющих осуществлять синтез веществ с заданными свойствами. Основные правила и принципы получения фторсодержащих соединений сурьмы(III) в водной среде описаны в [3]. Для углубления представлений о комплексообразовании фторида сурьмы(III) требовались как разработка методов синтеза и выделения в индивидуальном виде комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III), определение области существования и устойчивости комплексных соединений различного состава, так и систематизация полученных сведений. В этом разделе представлены обобщающие данные исследования реакций образования комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) в системах $\text{MX} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+$; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{BF}_4^-$) в широком интервале мольных отношений исходных компонентов и взаимодействия фторида сурьмы(III) с некоторыми аминокислотами, а также результаты изучения состояния фторидных комплексных соединений в водных растворах.

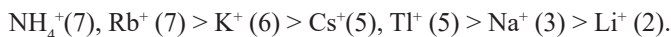
1.4.1. Условия образования и устойчивость фторидных комплексных соединений сурьмы(III) в водном растворе

В водном растворе ионы металлов находятся в виде комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$. Образование в растворах анионных комплексов является процессом ступенчатого замещения координированных молекул H_2O молекулами лиганда. Этот процесс зависит от конкурирующей способности лигандов, соотношения реагирующих компонентов и параметров среды (температура, pH раствора) [34]. Систематические эксперименты, посвященные изучению условий синтеза комплексных фторидов сурьмы(III) методами препаративной химии, ЯМР ^{19}F , pH-метрии, калориметрического титрования, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, позволили установить области их образования и существования в водных растворах [26]. Синтез комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов и аммония осуществлялся взаимодействием в водном растворе между SbF_3 и соответствующими солями щелочных металлов и аммония, взятыми в различных мольных отношениях, за исключением соединения LiSb_2F_7 , которое было получено в системе $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ [79]. В табл. 1 приведены значения мольных отношений исходных компонентов в расчете на 1 моль SbF_3

и составы кристаллических комплексных фторидов сурьмы(III), полученных методом препаративной химии в исследованных системах $\text{MX} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$).

Как следует из табл. 1, в системах $\text{MF} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$), в зависимости от значения исходного мольного отношения $\text{MF} : \text{SbF}_3$, в кристаллическом состоянии образуются оксофторид состава $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ и индивидуальные комплексные фториды сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония и таллия семи типов составов: $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$, MSb_2F_7 , $\text{M}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$, $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, MSbF_4 и M_2SbF_5 . Комплексные фториды сурьмы(III) составов $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ и MSb_2F_7 в твердом состоянии могут быть также получены препаративным методом в системах $\text{MX} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$). По отношению к катиону Sb^{3+} перечисленные ацидолиганды являются более слабыми донорами, чем фторид-ион.

Полные ряды соединений получены только для фторокомплексов с катионами Rb^+ и NH_4^+ . Среди синтезированных комплексных фторидов сурьмы(III) наиболее многочисленные группы составляют тетрафторидоантимонаты(III) MSbF_4 и пентафторидоантимонаты(III) M_2SbF_5 одновалентных металлов. По числу полученных типов соединений катионы в комплексах MSbF_4 и M_2SbF_5 располагаются в следующий ряд (в скобках указано число типов соединений, образуемых с данным катионом):



Известно, что устойчивость комплексных соединений связана с природой центрального атома, лиганда и катиона. Образующиеся комплексные фториды сурьмы(III) можно разделить на две группы: устойчивые и малоустойчивые. К первой группе относятся соединения M_2SbF_5 и MSbF_4 , стабильно образующиеся в растворах, содержащих исходные компоненты в широком интервале мольных отношений реагентов, причем на процесс кристаллизации конечных продуктов такие параметры среды, как температура кристаллизации и влажность воздуха, не оказывают влияния.

ИК-спектроскопический и рентгенофазовый анализы осадков, полученных при перекристаллизации из водных растворов фторокомплексов Sb(III) разных типов, показали, что пентафторидоантимонаты(III) наиболее устойчивы к процессу гидролиза — их состав не изменяется даже после трехкратной перекристаллизации вещества из раствора. Тетрафторидоантимонаты(III) же после трехкратной

перекристаллизации из раствора или при изменении pH водного раствора от 3 до ~5 гидролизуются с образованием M_2SbF_5 с примесью Sb_2O_3 (уравнение 1):



Еще менее устойчивыми в этой группе соединений являются гептафторидодиаантимонаты(III) (соединения MSb_2F_7 гидролизуются до Sb_2O_3 в процессе нескольких перекристаллизаций из воды или при повышении pH раствора соединения от ~2 до 4) и MSb_3F_{10} , кристаллизующиеся из раствора в более узком диапазоне мольных отношений компонентов. Из MSb_3F_{10} наиболее устойчивым является соединение с катионом натрия.

К малоустойчивым комплексным фторидам сурьмы(III) относятся соединения MSb_4F_{13} , $M_2Sb_3F_{11}$ и $M_3Sb_4F_{15}$. Синтез этих веществ происходит в очень узком интервале мольных отношений исходных компонентов и зависит от изменения параметров системы $MF - SbF_3 - H_2O$ (концентрация, скорость кристаллизации, температура).

Таким образом, исследование комплексообразования в системах $MX - SbF_3 - H_2O$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$; $X = F^-, Cl^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-, BF_4^-$) указывает на возможность получения кристаллических комплексных фторидов сурьмы(III) семи типов, в которых отношение $F : Sb$ равно 3.25; 3.33; 3.50; 3.66; 3.75; 4 и 5, а также оксофторида $Sb_3O_2F_5$. Получение полных рядов комплексных фторидов сурьмы(III) находится в зависимости от природы внешнесферного катиона.

1.4.2. Термодинамические характеристики фторидоантимонатов(III) калия

Одним из физико-химических методов исследования комплексообразования в растворах является метод калориметрического титрования, позволяющий определить константы устойчивости комплексов и другие термодинамические характеристики реакции.

Как показано выше (табл. 1), методом препаративной химии в системе $KF - SbF_3 - H_2O$ доказано образование шести фторидных комплексных соединений сурьмы(III) (KSb_4F_{13} , KSb_2F_7 , $K_2Sb_3F_{11}$, $K_3Sb_4F_{15}$, $KSbF_4$, K_2SbF_5), а также продукта гидролиза трифторида сурьмы — $Sb_3O_2F_5$. Однако в ходе исследования процесса комплексообразования в системе $KF - SbF_3 - H_2O$ методом калориметрического титрования в области мольных отношений реагентов $KF : SbF_3 = 0.1-2 : 1$ установлено образование лишь трех комплексных соединений состава KSb_2F_7 , $KSbF_4$ и K_2SbF_5 , которые,

по-видимому, из всей группы известных комплексных фторидоантимонатов(III) калия являются наиболее термодинамически устойчивыми в растворе [198]. Для процессов образования комплексов KSb_2F_7 , KSbF_4 и K_2SbF_5 рассчитаны термодинамические характеристики — константы равновесия (K_c $5.8 \cdot 10^5 \pm 800$; $3.3 \cdot 10^4 \pm 500$; $1.9 \cdot 10^6 \pm 950$), изменения энтальпии (ΔH , Дж·моль⁻¹, -31.75 ± 0.74 ; -28.15 ± 0.44 ; -25.5 ± 0.64) и энтропии (ΔS , Дж·моль⁻¹·К⁻¹, 4 ± 7 ; -8 ± 5 ; -35 ± 9) соответственно. Очевидно, что термодинамическая устойчивость фторидных комплексных соединений сурьмы(III) изменяется при переходе от KSb_2F_7 к K_2SbF_5 . Наименее устойчивым соединением в водном растворе является тетрафторидоантимонат(III) калия, для которого определено минимальное значение K_c . Переход от KSb_2F_7 к K_2SbF_5 сопровождается уменьшением теплового экзотермического эффекта, а характер изменения энтропии указывает на возрастание упорядоченности в системе $\text{KF} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ с ростом мольного отношения реагирующих компонентов. Факт отсутствия точек перегиба при калориметрическом титровании фторидных растворов в области образования $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ и $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, вероятно, связан с весьма узкой областью их существования и низкой термодинамической устойчивостью этих соединений в данных условиях. Согласно полученным данным, в водном растворе из трех образующихся комплексных соединений сурьмы(III) наибольшей устойчивостью обладает пентафторидоантимонат(III) калия с максимальным значением константы K_c .

1.4.3. Исследование водных растворов комплексных фторидов сурьмы(III) методом ЯМР ¹⁹F

Благодаря рентгеноструктурным исследованиям комплексных фторидов Sb(III) с катионами M^+ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) и оксофторида $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, выделенных из водного раствора, известно, что атом Sb(III) в них имеет искаженное октаэдрическое или тетраэдрическое окружение, в котором одна из вершин в полиэдре занята неподделенной парой электронов (E) атома сурьмы. Полиэдры атома сурьмы в кристаллических структурах фторидных соединений существуют либо в виде мономеров, либо объединенные в димеры, тримеры, тетрамеры или полимерные цепи в зависимости от состава соединения [33]. Сведения же о поведении фторидных соединений Sb(III) в водных растворах весьма ограничены. Обзор литературных данных по комплексообразованию фторида сурьмы(III) в водном растворе показал, что результаты весьма немногочисленных исследований не дают представления о реальной картине состояния в водных растворах SbF_3 и ее координационных фторидных соединений. В работе Ю.А. Буслаева и В.В. Пешкова [199]

сообщалось, что при комплексообразовании SbF_3 в растворах KF и NH_4F происходят быстрые обменные процессы между различными формами, затрудняющие наблюдение отдельных сигналов в спектре; методом ЯМР ^{19}F установлено образование в растворе лишь одного комплексного аниона $[\text{SbF}_4]^-$.

Отсутствие информации о поведении целого ряда синтезированных комплексных фторидов сурьмы(III) в растворе побудило авторов [200] к проведению детального исследования методом ЯМР ^{19}F водных растворов $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$, MSb_2F_7 , $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ и Tl), $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, а также исходных веществ для их синтеза SbF_3 , HF , фторидов щелочных металлов и аммония. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что химические сдвиги (δ) сигнала водного раствора фтороводородной кислоты в зависимости от концентрации (1.5–6 моль/л) лежат в области 154.9–157.5 м. д., а фторидов щелочных металлов и аммония — в области 116.2–117.0 м. д. относительно CFCl_3 . В спектре ЯМР ^{19}F водного раствора SbF_3 найден сигнал с химическим сдвигом 85.0 м. д., что сопоставимо с ранее опубликованными данными [199]. Химический сдвиг сигнала ЯМР ^{19}F водного раствора $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, являющегося продуктом гидролиза трифторида сурьмы, смещен в более сильное поле по сравнению с SbF_3 и равен 95.5 м. д.

В спектрах ЯМР ^{19}F водных растворов всех исследованных фторидных комплексных соединений сурьмы(III), несмотря на многообразие их кристаллических структур, также проявляется по одному узкому сигналу, химические сдвиги которых находятся в интервале 73.3–85.4 м. д., в зависимости от состава вещества. Сигналы свободных ионов фтора или продуктов гидролиза соединений в растворах комплексных соединений Sb(III) , как и в [199], не обнаружены. Сравнение значений химического сдвига для соединений в ряду $\text{MSb}_4\text{F}_{13} \rightarrow \text{MSb}_3\text{F}_{10} \rightarrow \text{MSb}_2\text{F}_7$ с одинаковым катионом ($\text{M} = \text{NH}_4$ или Tl) показывает, что составы фторидных комплексов Sb(III) в растворах разные.

Анализ экспериментальных данных показал, что в спектрах ЯМР ^{19}F водных растворов одноптипных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) наблюдается зависимость значения хим. сдвига от природы катиона, а в разных по составу комплексных соединений с одним и тем же внешнесферным катионом — зависимость от соотношения $\text{F} : \text{Sb}$.

В продолжение работ по изучению комплексообразования сурьмы(III) в водном растворе проведена оценка характера изменения химического сдвига ^{19}F и изменения pH в процессе титрования водных растворов SbF_3 растворами MF ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) в интервале мольных

отношений MF : SbF₃, равном 0.01–2 : 1. Оказалось, что тенденции изменений практически не зависят от природы катиона. Сопоставление полученных данных с параметрами кристаллических структур фторидных комплексных соединений сурьмы(III), образующихся в этих системах, позволяет сделать вывод, что понижение химического сдвига с 86 до 77 м.д. коррелирует с формированием соединений в ряду SbF₃ → MSb₄F₁₃ → MSb₃F₁₀ → MSb₂F₇ → M₂Sb₃F₁₁ → M₃Sb₄F₁₅ → MSbF₄, имеющих в кристаллическом состоянии цепочечные и слоистые структуры. Область повышения химического сдвига ¹⁹F от 77 до 82 м.д. соответствует диапазону мольных отношений компонентов в системе MF — SbF₃ — H₂O, при котором образуются соединения M₂SbF₅ (интервал мольных отношений MF : SbF₃ 1.4–2 : 1), кристаллические структуры которых построены из островных комплексных анионов [SbF₅]²⁻ [26]. Возрастание химического сдвига с ростом концентрации MF может быть также связано с существованием в растворе процесса быстрого обмена между комплексными анионами сурьмы(III) с ионами F⁻, как предположено в [199], так как химический сдвиг сигнала иона фтора лежит в более сильном поле (> 116 м.д.).

Таким образом, наличие в спектрах ЯМР ¹⁹F водных растворов MF и SbF₃ только одного узкого сигнала координированных атомов фтора не позволяет идентифицировать составы фторокомплексов сурьмы(III), образующихся в водном растворе, в отличие, например, от фторидных комплексных соединений Al³⁺ и Ga³⁺ [201, 202]. Образование оксо- и гидроксофторокомплексов для Sb³⁺ не зафиксировано, однако низкое значение pH водных растворов исследованных фторидных соединений Sb(III) свидетельствует об их гидролизе.

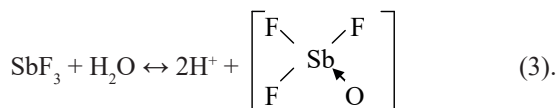
1.4.4. Гидролиз комплексных фторидов сурьмы(III)

Как уже отмечалось, имеющиеся в литературе сведения о формах существования фторидных соединений Sb(III) в водных растворах малочисленны и весьма противоречивы. Механизм растворения SbF₃ в воде до сих пор не выяснен. В начале прошлого века, исследуя растворы SbF₃ методом электропроводности, авторы [203] показали, что концентрированные водные растворы фторида сурьмы(III) имеют низкую электропроводность, возрастающую при разбавлении. Это наблюдение послужило основанием для авторов полагать, что разбавление увеличивает не столько степень электролитической диссоциации SbF₃, сколько ее гидролиз, протекающий, по их мнению, по схеме:



Согласно данным С.А. Вознесенского [204] гидролиз SbF_3 протекает гораздо медленнее, чем гидролиз остальных галогенидов Sb(III) . Сообщалось также, что при упаривании водного раствора фторида сурьмы(III), не содержащего избытка HF , выпадает белый порошок, состав которого отвечает формуле $\text{Sb}_8\text{O}_7\text{F}_{10}$ [205].

Брек с соавторами [206] считал, что в водном растворе SbF_3 образуются водородные связи типа $\text{Sb-F}\cdots\text{H-OH}$, а Шиман [207] предположил образование кислоты:



Позднее авторы [208] пытались обнаружить соли предполагаемой кислоты HSbF_3OH , однако их попытки не увенчались успехом, хотя и не исключено их существование. В [92] были описаны синтез и кристаллическая структура соединения состава $\text{NaSb}_2(\text{OH})\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако позднее [89] установлено, что это соединение имеет состав $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ю.А. Буслаев и В.В. Пешков на основании одинакового изменения химического сдвига ЯМР ^{19}F в водном и спиртовом растворах трифторида сурьмы сделали вывод о незначительном гидролизе SbF_3 , предположив возможность существования различных по составу фторидных форм Sb(III) [199].

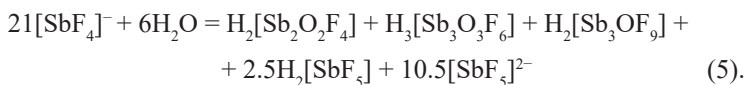
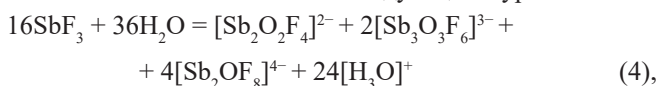
Отсутствие убедительных сведений о поведении фторидных комплексов сурьмы(III) в водных растворах побудило авторов [209] к исследованию процесса гидролиза фторидных соединений Sb(III) с разным соотношением $\text{F} : \text{Sb}$, а именно SbF_3 , MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) и K_2SbF_5 , с целью определения состава комплексных форм в их водных растворах.

Согласно [1, 2] трифторид сурьмы хорошо растворим в холодной воде (492.4 г на 100 г H_2O при 25 °C), процесс растворения сопровождается поглощением тепла. Кислая реакция среды при гидролизе SbF_3 (рН раствора 1 моля SbF_3 равен 1.40) предполагает образование в его растворе оксопроизводных форм (основной гидролиз). Наличие в спектре ЯМР ^{17}O раствора SbF_3 одиночного широкого сигнала при $\delta = 258$ ppm определенно свидетельствует в пользу этого утверждения [209]. Водные растворы тетрафторидоантимонатов(III) NaSbF_4 , KSbF_4 , и NH_4SbF_4 тоже имеют кислую реакцию, что однозначно указывает на гидролиз комплексного иона $[\text{SbF}_4]^-$.

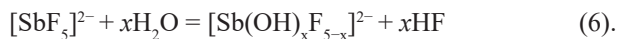
Тот факт, что твердым продуктом гидролиза SbF_3 является мелкокристаллический оксофторид $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, существующий в двух

структурных модификациях, основу которых составляют димерные фрагменты реберно- или вершинно связанных полиэдров сурьмы типа SbX_4E ($X = O, F$) в $\alpha-Sb_3O_2F_5$ и SbO_3E , SbX_4E и SbX_5E , обнаруженные в $\beta-Sb_3O_2F_5$ [28], дает основание предположить, что гидролитическое разложение как SbF_3 , так и фторидоантимонатов(III) сопровождается олигомеризацией с образованием оксофторидных форм с мостиковыми атомами кислорода. Модельные составы возможных форм олигомеров в растворе — $[Sb_2O_2F_4]^{2-}$, $[Sb_2OF_8]^{4-}$, $[Sb_3O_3F_6]^{3-}$ и $[Sb_3OF_9]^{2-}$ — были предложены на основании данных ИК- и КР-спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов оптимальной геометрии и колебательных спектров наиболее вероятных (исходя из структурных данных оксофторидов) комплексных соединений сурьмы(III) [209]. Скорее всего, в состоянии равновесия сосуществуют реберно- и вершинно связанные димеры и тримеры $Sb(III)$ с КЧ, равным 4 и 5. Данные экспериментов продемонстрировали, что частоты колебаний связей $Sb-F$ хорошо коррелируют с частотой сдвига сигнала ЯМР ^{19}F водных растворов исследуемых соединений. Наблюдавшиеся в спектрах ЯМР ^{19}F и ^{17}O водного раствора SbF_3 единичные сигналы подтвердили высказанные в работах [199, 200] допущения о быстрых в шкале ЯМР обменных процессах различных форм сурьмы(III) в растворе, связанных со способностью сурьмы легко менять свое координационное число.

На основании анализа результатов спектроскопических исследований авторы [209] предположили, что гидролиз SbF_3 и $[SbF_4]^-$ сопровождается образованием оксофтороформ с меньшим и большим содержанием фтора по сравнению с исходным соединением (по типу диспропорционирования) и может быть схематически описан следующими уравнениями:



Как уже отмечалось, комплексные соединения группы пентафторидоантимонатов(III), состоящие из дискретных полиэдров SbF_5 с максимальным КЧ атома Sb , наиболее устойчивы к процессу гидролиза. Заключение, сделанные на основании спектроскопических данных K_2SbF_5 , позволяют предположить, что гидролиз $[SbF_5]^{2-}$ может протекать по типу изоморфного замещения фторид-иона на гидроксид-ион, как в случае пентафторида сурьмы SbF_5 , описанном в [210]:



Представленные в этой работе суждения значительно изменяют взгляд на концепцию поведения фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) в водном растворе и могут служить основой для определения принципиальных возможностей существования соединений и их химического взаимодействия.

1.4.5. Состояние фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами в водном растворе

Координационные соединения фторида сурьмы(III) с протонированными органическими катионами, в частности с протонированными катионами аминокислот — важнейших биологических веществ, представляют собой перспективные объекты в прикладном отношении, поэтому определение области существования и устойчивости комплексных соединений SbF_3 с аминокислотами различного состава в водных растворах имеет важное значение.

Синтез фторидных координационных соединений сурьмы(III) с аминокислотами осуществляли взаимодействием в водном растворе HF между SbF_3 и соответствующими аминокислотами, взятыми в различных мольных отношениях (разделы 1.2, 1.3) [190]. Сведения о состоянии в водных растворах комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами получены методом протонного магнитного резонанса (ПМР) для пяти молекулярных аддуктов ($\text{SbF}_3(\text{Gly})$, $\text{SbF}_3(\text{Gly})_2$, $\text{SbF}_3(\text{DL-Val})$, $\text{SbF}_3(\text{L-Leu})$, $\text{SbF}_3(\text{L-Phe})$) и трех тетрафторидоантимонатов(III): β -аланина ($\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4$, DL -валина ($\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и L -лейцина ($\text{LeuH})\text{SbF}_4$ [190, 191]. Результаты ПМР-исследования показали, что химические сдвиги протонов в комплексных соединениях SbF_3 с аминокислотами мало отличаются от сдвигов исходных аминокислот, что указывает на малую константу устойчивости этих соединений в растворах. В нейтральных растворах для всех изученных соединений SbF_3 с аминокислотами, кроме ($\text{LeuH})\text{SbF}_4$, химические сдвиги протонов комплексных соединений совпадают с химическими сдвигами в соответствующих АК.

Полученные данные коррелируют с результатами исследования возможности извлечения металлической сурьмы из водных растворов фторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом цементации, основанном на вытеснении металла из раствора его соли другим металлом, имеющим более отрицательный стандартный потенциал [191]. Количество выделившейся в процессе цементации металлической сурьмы зависит от концентрации ее ионов в растворе, которая

связана с устойчивостью комплексных соединений Sb(III) в растворе. В ряду изученных соединений фторидоантимонаты(III) одновалентных протонированных аминокислот обладают более низкой устойчивостью по сравнению с молекулярными аддуктами сурьмы(III) с АК. Наибольшее количество металлической сурьмы (96–81 %) извлечено из растворов тетрафторидоантимонатов(III) валина, аланина и лейцина. Продукт цементации — металлическая сурьма — имеет химический состав, близкий к характеристикам металлической сурьмы марки СУ-2 (ГОСТ 1089-82), используемой для изготовления сурьмянистого свинца, антифрикционных сплавов и сплавов для оболочек кабелей, аккумуляторов общего назначения, из чего следует потенциальная возможность применения комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) с АК для новых технологических решений, ориентированных на производство чистой металлической сурьмы [211].

1.5. Гомолигандные комплексные фториды сурьмы(III) со смешанными катионами

Изоморфное замещение атомов в кристаллах представляет собой широко распространенное явление [212], открывающее большие возможности для синтеза новых комплексных соединений постоянного или переменного состава и модифицирования их свойств, определяющих многие полезные для практики свойства материалов современной техники (полупроводников, ферромагнетиков, пьезо- и сегнетоэлектриков, люминофоров, лазерных материалов и др.).

Характер взаимодействия компонентов какой-либо системы при одной и той же температуре зависит от ряда факторов и в первую очередь — от химического состава и концентрации компонентов. Для совершенного изовалентного изоморфизма требуется изоструктурность компонентов, тогда как для несовершенного (ограниченного) никаких структурных ограничений не существует. Если структуры исходных компонентов различны, то можно надеяться получить либо новые соединения, либо смешанные кристаллы, в которых часть базисных атомов замещена на примесные.

Довольно долго сведения об изоморфной взаимозаместимости атомов в кристаллах комплексных соединений сурьмы(III) ограничивались информацией, полученной при изучении твердых растворов в бинарных системах $M_3Sb_2X_9$ ($M = Rb, Cs; X = Br, I$) [213] и смешанных пентафторидоантимонатов(III) $M_xM'_{2-x}SbF_5$ [106, 214]. Первые исследования взаимного влияния природы катионов на состав,

структуру и электрофизические свойства фторидоантимонатов(III), образующихся в виде твердых продуктов из водных растворов в системах $(MF)_{n-x} — (M'F)_x — SbF_3$, (где $M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$; $n = 1$ и 2), были выполнены в конце 1990-х годов в ИХ ДВО РАН [215, 216].

1.5.1. Системы $(MF)_x — (M'F)_{2-x} — SbF_3 — H_2O$ ($M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$)

В разделах 1.3 и 1.4 (табл. 1) показано, что взаимодействие MF и SbF_3 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$) в водных растворах при мольном отношении компонентов 2 : 1 приводит к образованию кристаллических изоструктурных пентафторидоантимонитов M_2SbF_5 ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) и соединения Na_2SbF_5 , имеющего иное строение [5].

При взаимодействии компонентов в системе $(MF)_x — (M'F)_{2-x} — SbF_3 — H_2O$ были получены два новых соединения состава $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ ($M' = K, Rb$) и ряды непрерывных твердых растворов $M_xM'_{2-x}SbF_5$ ($M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$) [215]. Кроме этих веществ в рассматриваемой системе выявлены также пары катионов, участие которых в реакциях приводит к образованию механических смесей соединений сурьмы(III) с одготипными катионами. Полная картина взаимодействия компонентов в системе $(MF)_x — (M'F)_{2-x} — SbF_3 — H_2O$ приведена в табл. 2, в которой составы образующихся твердых фаз сопоставлены с разностью ионных радиусов катионов в соответствующих парах.

Анализ полученных результатов показывает, что характер взаимодействия SbF_3 с фторидами одновалентных катионов в данной системе соответствует основному эмпирическому правилу Гольдшмидта [212], согласно которому твердые изоморфные смеси образуются в том случае, если разность радиусов (Δ) взаимозамещающихся структурных единиц составляет не более 15 % (относительно меньшего из радиусов). Так, с парами катионов, для которых разность ионных радиусов (Δ) находится в пределах 4.2–15.4 %, из системы $(MF)_x — (M'F)_{2-x} — SbF_3 — H_2O$ получены непрерывные твердые растворы состава $M_xM'_{2-x}SbF_5$ (табл. 2). Образование соединений постоянного состава с парами катионов $Na^+ — K^+$ и $K^+ — Rb^+$, разность ионных радиусов для которых намного больше 15 %, осуществляется путем вовлечения в структуру молекул воды. Полное отсутствие изоморфизма между $K^+ — Cs^+$, $Na^+ — NH_4^+$, $Na^+ — Cs^+$ и $Li^+ — M^{++}$ ($M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$) соответствует критерию Гольдшмидта. Однако из расплава получены комплексные соединения и с катионной парой $Li^+ — Na^+$ состава $LiNaR_2F_8$ ($R = Ho — Lu, Y$) [218].

По данным элементного анализа значения x в растворах исходных компонентов и в образующихся твердых растворах $M_x M'_{2-x} SbF_5$ для одной и той же пары катионов, как правило, отличаются друг от друга (табл. 2). Вероятно, это связано с другим эмпирическим правилом Гольдшмидта — правилом полярности: ион меньшего радиуса будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион большего радиуса. Согласно данным табл. 3 это правило выполняется для твердых растворов с изоморфными парами $K^+ — Rb^+$ и $Rb^+ — Cs^+$. В случаях же с участием в паре NH_4^+ видно, что, несмотря на меньший радиус катиона аммония, его внедрение в кристаллическую структуру происходит с большим трудом.

Исследование ИК-спектров поглощения твердых растворов $M_x M'_{2-x} SbF_5$, для которых характеристические колебания связей $Sb—F$ в анионах SbF_5^{2-} наблюдаются в области $400–500\text{ см}^{-1}$ [3], показывает, что при замещении атомов в катионной подрешетке максимум полосы валентных колебаний связей $Sb—F$ ($n_1(A_1)$) смещается относительно соединений M_2SbF_5 с соответствующими катионами в длинноволновую область. Величина смещения составляет от 1 до 42 см^{-1} и зависит от состава изоморфной пары. При этом понижение значения частоты колебания связи $Sb—F$ происходит, как правило, при x , равном 0.25 и 1.75, а в области концентраций $0.25 < x < 1.75$ значение максимума полосы поглощения данной связи остается неизменным. Это свидетельствует о низкой чувствительности метода ИК-спектроскопии к изоморфному замещению в группе изоструктурных пентафторидоантимонатов(III) $M_x M'_{2-x} SbF_5$.

Твердые фазы, полученные в системах $(MF)_x — (M'F)_{2-x} — SbF_3 — H_2O$, исследованы методом ЯКР $^{121,123}Sb$ [215, 217], спектральные изменения которых обсуждаются в главах 3 и 4.

Результаты исследования кристаллической структуры, динамики ионов фтора и молекул воды методами ЯМР ^{19}F , 1H соединений $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ и $NaRbSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ описаны в работах [219–221]. Исследования роста и микротвердости смешанных кристаллов $(NH_4)_2SbF_5 — K_2SbF_5$ проведены авторами [222].

1.5.2. Системы $(MF)_x — (M'F)_{1-x} — SbF_3 — H_2O$ ($M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$)

Взаимодействие MF и SbF_3 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$) в водных растворах при мольном отношении компонентов 1 : 1 приводит к получению неизоструктурных индивидуальных тетрафторидоантимонатов(III) состава $MSbF_4$ (разделы 1.3, 1.4, табл. 1).

В [216, 217] установлены составы твердых фаз, образующихся в системах $(MF)_x — (M'F)_{1-x} — SbF_3 — H_2O$ ($M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$). В табл. 4 составы твердых фаз изученных систем сопоставлены с разностью ионных радиусов катионов в парах.

Анализ полученных данных показывает, что для одной и той же пары катионов переход от одного класса фторидных соединений сурьмы(III) (пентафторидоантимонатов(III), табл. 2) к другому (тетрафторидоантимонатам(III), табл. 4) приводит к изменению границ их смешимости. Так, в системе $(MF)_x — (M'F)_{1-x} — SbF_3 — H_2O$ также установлено образование смешанных кристаллов, состав которых отвечает формуле $M_x M'_{1-x} SbF_4$ ($M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$). В отличие от $M_x M'_{2-x} SbF_5$ они существуют в более узком интервале концентраций исходных компонентов ($0.20 < x < 0.80$), однако значения Δr лежат в этом случае в более широком диапазоне (от 4.2 до 24 %).

В системе $(MF)_x — (M'F)_{1-x} — SbF_3 — H_2O$ ($M = Na, M' = K$) получено индивидуальное соединение $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ (табл. 4), образующееся также в другой системе (табл. 2). Неожиданным оказалось образование в данной системе второго индивидуального химического соединения $NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot H_2O$ (катионная пара $Na^+ — Cs^+$), которое получено вопреки критерию Гольдшмидта: для этой пары разность ионных радиусов $\Delta r = 68.3$ %. Для двух пар катионов, $Na^+ — NH_4^+$ и $Na^+ — Rb^+$, изоморфное замещение не установлено (табл. 4).

Исследование ИК-спектров $M_x M'_{1-x} SbF_4$ в области частот валентных колебаний связей $Sb-F$ в сравнении со спектрами $MSbF_4$ [3] показывает, что при $x = 0.7-0.9$ структура спектров практически не меняется по сравнению со структурой спектра комплексного фторида сурьмы(III) катиона с большим содержанием в данной изоморфной смеси. При $x = 0.5$ ИК-спектры смешанных по катиону соединений содержат полосы поглощения двух комплексов $MSbF_4$ с одноптичными катионами.

Изоморфное замещение катионов, происходящее в комплексных соединениях сурьмы(III), отражается на термических свойствах веществ со смешанными катионами: температура плавления понижается, изменяется количество эндотермических эффектов (табл. 5). Кристаллическая структура $NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot H_2O$ описана в [223]. Исследование твердых фаз, образующихся в системах $(MF)_x — (M'F)_{1-x} — SbF_3 — H_2O$, методом ЯКР $^{121}, ^{123}Sb$ проведено в [138, 216].

Выполнен цикл работ по изучению ионной подвижности, фазовых переходов и ионной проводимости в кристаллических фазах тетрафторидоантимонатов(III) со смешанными катионами $M_x M'_{1-x} SbF_4$ методами

РСА, ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии: $K_{1-x}M_xSbF_4$ ($M = Cs, NH_4$) [224, 225], $K_{0.65}Rb_{0.35}SbF_4$ и $(NH_4)_{0.4}Rb_{0.6}SbF_4$, $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$ ($M = Rb, NH_4$) [226, 227].

1.5.3. Системы $(MF)_x - (M'F)_{0.5-x} - SbF_3 - H_2O$ ($M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$)

Кристаллические гептафторидоантимонаты(III) MSb_2F_7 ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) образуются взаимодействием водных растворов MF и SbF_3 при мольном отношении компонентов 0.5 : 1 (раздел 1.4, табл. 1). Сведения о кристаллических фазах переменного состава $M_{1-x}M'_xSb_2F_7$ в литературе немногочисленны и ограничиваются исследованиями методом ЯМР характера динамических процессов (ионной подвижности и фазовых переходов), выполненными в Институте химии ДВО РАН, для следующих синтезированных соединений: $Cs_{0.9}K_{0.1}Sb_2F_7$, $Cs_{0.4}K_{0.6}Sb_2F_7$ и $Cs_{0.8}(NH_4)_{0.2}Sb_2F_7$ [228], $Cs_{0.4}(NH_4)_{0.6}Sb_2F_7$ и $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ [229], $Cs_{0.8}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ [230].

1.5.4. Пентадекафторидотетраантимонаты(III) цезия и рубидия

При изоморфном замещении в водном растворе в соединении $Cs_3Sb_4F_{15}$ ионов цезия на ионы рубидия было получено изоструктурное соединение состава $CsRb_2Sb_4F_{15}$. Определена кристаллическая структура соединения, исследован характер ионных движений во фторидной подрешетке обоих соединений при изменении температуры и электропроводности [231].

1.5.5. Допирование двухвалентными катионами фторидоантимонатов(III)

Влиянию допирующих катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на оптические свойства $NH_4Sb_3F_{10}$ посвящена работа [232], показавшая, что легирование этого соединения катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} повышает оптическую прозрачность, увеличивает термическую стабильность и микротвердость вещества.

1.6. Гетеролигандные фторсодержащие комплексные соединения сурьмы(III) с однородными катионами

О существовании комплексных соединений с несколькими различными лигандами в координационной сфере известно давно. В водных и неводных растворах ионы металлов (M) находятся в виде комплексов, координационные сферы которых насыщены молекулами растворителя

и частично анионами кислот. Образование в растворах комплексных соединений является процессом ступенчатого замещения координированных молекул растворителя (S) молекулами лиганда (A):



Описанные обычные схемы комплексообразования типа $M + aA \rightarrow MA_a$ не соответствуют истинным процессам [233].

Образование гетеролигандных комплексных соединений может происходить следующими способами:

1) присоединением лигандов В к комплексу MA_a , приводящим к увеличению общего координационного числа, с образованием аддуктов (см. раздел 1.2);

2) вытеснением лигандами В эквивалентного числа молекул растворителя;

3) заменой части лигандов А лигандами В, в том числе путем сопропорционирования однородных комплексов;

4) координированием лигандов В во внешней координационной сфере комплекса MA_a .

Вопросы совместимости тех или иных пар лигандов во внутренней координационной сфере разных металлов обсуждены в работах [34, 233–235]. Большинство известных гетеролигандных комплексных соединений образуют элементы IV–VI групп, которые в водном растворе обычно подвергаются гидролизу, сопровождаемому полимеризацией. Такие гидролитические полимеры довольно эффективно разрушаются ацидолигандами. Роль ацидолигандов не может быть сведена только к деполимеризации высокозарядных гидролитических анионов, потому что свободная концентрация ионов М в присутствии ацидолигандов обычно значительно меньше, чем в их отсутствие.

Совместимость лигандов определяется их взаимным влиянием в любых проявлениях. Если взаимное влияние лигандов в комплексном соединении отсутствует и они ведут себя независимо друг от друга, то образование гетеролигандных комплексных соединений определяется лишь их статистическим распределением. Отклонение распределения лигандов в системе комплексных соединений от статистического может быть связано не только с *транс*- или *цис*-влиянием, но и с так называемым стэкинг-эффектом (нековалентным взаимодействием) [34]. Последний относится к повышению устойчивости гетеролигандных комплексных соединений по сравнению с однородными в результате специфического взаимодействия лиганд — лиганд в смешанном комплексном соединении. Известен ряд взаимного влияния лигандов

Черняева — Щелокова, который позволяет определять направление реакций замещения внутрисферных лигандов и осуществлять целенаправленный синтез координационных соединений [235]. Этот ряд имеет вид: $O^{2-} \geq CO_3^{2-} \geq OH^- \geq F^- > EtCO_2^- \geq HOCH_2CO_2^- > N_3^- > HCO_2^- > ClCH_2CO_2^- \geq C_2O_4^{2-} \geq MCO_2^- \geq SO_4^{2-} > NCS^- \geq NO_3^- \geq Cl^- > Br^- > I^-$. Наиболее прочно в комплексном соединении связаны лиганды, расположенные в левой части ряда ВВЛ. Любой лиганд будет замещать в комплексном соединении лиганды, находящиеся правее его в этом ряду. Это происходит потому, что ряд ВВЛ в основе имеет термодинамическую прочность координационных соединений и составлен на основе экспериментальных данных для комплексных соединений, полученных из водных растворов. Однако не существует универсального ряда ВВЛ, так как он зависит в первую очередь от природы центрального атома в комплексном соединении. Систематических исследований по определению ряда ВВЛ для комплексных соединений сурьмы(III) до начала работ по этому направлению в ИХ ДВО РАН не проводилось. Гетеролигандные комплексные соединения, содержащие фторид-ион, имеют свою специфику, заключающуюся в том, что в растворе может существовать несколько типов гетеролигандных комплексов, поскольку ион фтора относится к монодентатным лигандам.

В этом разделе рассмотрены гетеролигандные фторсодержащие комплексные соединения сурьмы(III), полученные из водных растворов способами 2 и 3 (см. выше). Вначале обсуждены составы твердых продуктов замещения атомов фтора в SbF_3 , которые образуются при перекристаллизации трифторида сурьмы(III) из растворов минеральных кислот.

1.6.1. Системы $HX — SbF_3 — H_2O$ ($X = F, Cl, Br, I, NO_3, SO_4, SeO_4, C_2O_4, PO_4$)

Фторид сурьмы(III) в растворе сильной минеральной кислоты подвергается сольволитическому разложению согласно реакции:



Образующиеся группы SbF_{3-n}^{n+} могут присоединять присутствующие в растворе анионы кислоты с образованием однородных или смешанных комплексных соединений. Сведения о комплексных соединениях $Sb(III)$ в литературе немногочисленны.

В старых работах XIX столетия [1] сообщалось об образовании соединения состава $SbF_3 \cdot 3HF$. Однако более поздние исследования системы $HF — SbF_3 — H_2O$ методом ЯМР ^{19}F не подтвердили существование в растворе такого соединения [3, 199]. Возможно, в этих

растворах существует быстрый обмен между различными образующимися формами, затрудняющими наблюдение отдельных сигналов в ЯМР-спектре.

Перекристаллизация SbF_3 из растворов галогеноводородных кислот (HHal , $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) не приводит к образованию новых соединений: из всех систем выделяются кристаллы трифторида сурьмы. Из растворов азотной и фосфорной кислот с фторидом сурьмы(III) кристаллизуются $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ и SbPO_4 соответственно.

При растворении SbF_3 в серной, селеновой и щавелевой кислотах с последующим медленным испарением раствора при комнатной температуре образуются смешанные сульфато-, селенато- и оксалатофториды сурьмы(III) состава: $\text{SbF}(\text{OH})(\text{HSO}_4)$, $\text{SbF}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [236] и $\text{SbF}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [33]. Получены также смешанные фторосульфаты $\text{SbF}_2(\text{SO}_3\text{F})$, $[\text{SbF}(\text{SO}_3\text{F})_2]_x$ [237]. Соединение $\text{SbF}(\text{OH})(\text{HSO}_4)$ гигроскопично и на воздухе быстро разлагается. Прозрачные, бесцветные кристаллы селенатофторида $\text{SbF}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ более устойчивы, они покрываются красноватым налетом лишь при длительном хранении на воздухе. Оба соединения хорошо растворимы в воде. Оксалатофторид сурьмы(III) является мелкокристаллическим соединением, устойчивым на воздухе и плохо растворимым в воде. Указанные соединения исследованы методами ИК- и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ -спектроскопии, кристаллическая структура известна лишь для $\text{SbF}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [236].

1.6.2. Системы $\text{MCl}(\text{F}) - \text{SbF}_3(\text{Cl}_3) - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6, \text{CN}_4\text{H}_7$)

Хлорофторидные комплексные соединения сурьмы(III) могут быть получены различными способами, в частности взаимодействием между трифторидом (трихлоридом) сурьмы и хлоридами (фторидами) металлов, аммония или органических оснований, а также по реакциям внутрисферного замещения между комплексными хлоридами (фторидами) сурьмы(III) и фторидами (хлоридами) перечисленных выше катионов или путем сопропорционирования однородных комплексов.

Синтез известных хлорофторидных соединений сурьмы(III) описан в ряде работ [3, 217, 238–243]. Составы полученных комплексов относятся к пяти типам: $\text{NaSbF}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MSbF_3Cl ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6, \text{CN}_4\text{H}_7$), $\text{K}_4\text{Sb}_3\text{F}_7\text{Cl}_6$ (в [3, 10] этому комплексу ошибочно приписывалась формула $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_4\text{F}_5$), $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; комплексы с катионами Rb и Cs — изоструктурны), $\text{MSb}_2\text{F}_4\text{ClO}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$; ранее в [3, 14] их состав обозначен как MSb_2ClF_6 ; однако позднее было установлено, что эти образцы представляли собою механическую смесь двух

соединений: MSb_2F_7 и $\text{MSb}_2\text{F}_4\text{ClO}$ [240]). Отношение F : Sb в этих соединениях принимает значения 3; 2.33 и 2. Из 14 известных в настоящее время комплексных хлорофторидных соединений сурьмы(III) девять впервые синтезированы в Институте химии ДВО РАН.

Комплексная природа хлорофторидных соединений сурьмы(III) доказана методами ИК [3, 6], РЭС [10, 107], ЯКР [3, 14, 36, 100, 241, 244–246] и ЯГР [107] спектроскопии. Исследованы кристаллические структуры следующих хлорофторидных комплексных соединений Sb(III): $\text{NaSbF}_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, MSbF_3Cl ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$), $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) и $\text{K}_4\text{Sb}_3\text{F}_7\text{Cl}_6$ [5, 242, 243, 247, 248, 249]. Термические свойства ряда соединений описаны в [3, 77]. Авторы работы [250] исследовали ионную подвижность в комплексных соединениях $\text{NaSbClF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, KSbClF_3 и $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ в интервале 150–480 К методами ЯМР ^1H и ^{19}F и провели сравнение их физико-химических характеристик с характеристиками изученных ранее тетрафторидоантимонатов(III) натрия, калия и аммония. Для $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ определена ионная проводимость в диапазоне 324–436 К. Интерес к электрофизическим характеристикам соединений MSbF_3Cl ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) проявили исследователи из Китая [251]. Было показано, что замена катиона Rb в соединении RbSbF_3Cl на Cs приводит к изменению кристаллической решетки с центросимметричной на нецентросимметричную, а также к увеличению термической стабильности и уменьшению ширины запрещенной зоны. Кроме того, генерация второй гармоники CsSbF_3Cl обладает фазовой синхронизацией с KH_2PO_4 , что может найти применение в лазерных технологиях.

1.6.3. Системы $\text{MBr} — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$)

Синтез комплексных бромфторидных соединений сурьмы(III) описан в нескольких работах [29, 240, 252–256]. Получены четыре типа бромфторидоантимонатов(III): $\text{NaSbF}_3\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$, MSbF_3Br ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), $\text{MSb}_2\text{F}_4\text{BrO}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и $\text{K}_2\text{Sb}_8\text{Br}_3\text{F}_7\text{O}_8$. Установлены кристаллические структуры двух соединений — $\text{NaSbF}_3\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и RbSbF_3Br [5]. Ряд синтезированных бромфторидоантимонатов(III) исследован методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ [100, 254, 257, 258]. Изучена морфология, термическое поведение, ионная подвижность по данным ЯМР ^{19}F и оптические свойства соединений состава $\text{MSb}_2\text{F}_4\text{BrO}$ в сравнении с известными гомолигандными фторидными аналогами MSb_2F_7 и простыми оксогалогенидами сурьмы SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$ [29, 255, 256]. Образование мелкодисперсного соединения

$K_2Sb_8Br_3F_7O_8$, относящегося к типу MSb_4X_{13} , требует подтверждения [256]. Соединения MSb_2F_4BrO ($M = K, Rb, NH_4$) устойчивы до температур 230, 197 и 223 °С соответственно, дальнейшее нагревание веществ сопровождается их разложением. По оптическим параметрам соединения MSb_2F_4BrO ($M = K, Rb, NH_4$) пригодны для использования в качестве УФ-фильтров.

1.6.4. Системы $MI - SbF_3 - H_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$)

При сливании водных растворов соединений MI ($M = K, Rb, Cs$) и SbF_3 моментально выпадают в осадок оранжево-красные вещества, имеющие состав MSb_2F_4IO . В случае NH_4I образуется более сложное по составу оксофторидное соединение $(NH_4)_3Sb_7F_{15}O_8$ [240, 258]. Все оксоиодофторидные соединения сурьмы(III) получены впервые. Синтезированные соединения исследованы методами ИК- и ЯКР-спектроскопии. Определены кристаллографические параметры $CsSb_2F_4IO$ [258].

ИК-спектры оксофторогалогенидных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_4XO ($M = K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I$) имеют сходный набор полос поглощения в области 400–800 cm^{-1} . Характерной особенностью ИК-спектров этих соединений является наличие в области 600–800 и 500–540 cm^{-1} интенсивных полос поглощения, которые отнесены к колебаниям $Sb-O-Sb$ повышенной кратности и появление которых в ИК-спектрах галогенидных соединений сурьмы(III) может быть использовано для диагностики продуктов их гидролиза [33, 240].

1.6.5. Системы $MNO_3 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6$)

Фторид сурьмы(III), вступая в реакцию с нитратами одновалентных катионов, образует нитратофторидные соединения различного состава. Установлено образование следующих нитратофторидных соединений сурьмы(III): $NaSbF_3NO_3 \cdot H_2O$, $MSbF_3NO_3$ ($M = K, CN_3H_6$), $K_3Sb_2F_7(NO_3)_2$, $K_4Sb_2F_7(NO_3)_3$, $K_3SbF_4(NO_3)_2$, $M_3SbF_3(NO_3)_3$ ($M = K, Rb, NH_4$), $Rb_2SbF_3(NO_3)_2$ и $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ [3, 36, 239, 259, 260, 261]. Восемь нитратофторидоантимонатов(III) впервые синтезированы в Институте химии ДВО РАН [3, 261].

Большинство нитратофторидных соединений сурьмы(III) охарактеризовано методами ИК- [261], ЯКР- [36, 262] спектроскопии. Соединение $NaSbF_3NO_3 \cdot H_2O$ исследовано также методами γ -резонансной и рентгеноэлектронной спектроскопии [107]. Кристаллические структуры определены для $NaSbF_3NO_3 \cdot H_2O$ [253],

KSbF_3NO_3 [259], $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{F}_7(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{F}_7(\text{NO}_3)_3$ [5, 247], $\text{M}_3\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{K}$ [260], NH_4 [5]), $\text{Rb}_2\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2$ [5], $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{NO}_3)_3$ [5, 263].

1.6.6. Системы $\text{MNO}_2 - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$)

Принято считать, что в противоположность NO_3^- для иона NO_2^- более характерно вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений с образованием ацидокомплексов [34, 235]. Проведенное нами исследование показало, что это утверждение не распространяется на комплексообразование в системах $\text{MNO}_2 - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$: кристаллические нитритофторидоантимонаты(III) из водных растворов не образуются в отличие от нитратофторидных соединений сурьмы(III) [264]. Известно, что в химических реакциях соли азотистой кислоты в нейтральной или слабокислой среде могут восстанавливаться до оксида азота, а в кислой среде — окисляться до нитратов. Нами установлено, что реакции взаимодействия водных растворов нитритов натрия, калия, цезия и аммония с трифторидом сурьмы относятся к окислительно-восстановительному типу, сопровождаются выделением оксидов азота и завершаются образованием фторидоантимонатов(III) M_2SbF_5 , MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), которые получены при взаимодействии фторидов одновалентных катионов с SbF_3 (см. раздел 1.3), и нового соединения состава $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [110, 264].

1.6.7. Системы $\text{MSCN} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$)

В зависимости от природы катиона и мольного отношения вступающих в реакцию компонентов в системе $\text{MSCN} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$) образуются различные по составу фторсодержащие соединения сурьмы(III) [36, 91]. Вероятно, это связано с образованием гидратных оболочек линейного аниона SCN^- в водном растворе, устойчивость которых находится в зависимости от катиона [265]. Ближайшее окружение иона SCN^- в водном растворе состоит из четырех молекул воды. Гидратная оболочка Na^+ устойчивее оболочки SCN^- . Подвижность молекул воды в гидратных оболочках Rb^+ и Cs^+ выше, чем для K^+ .

Взаимодействие водных растворов NaSCN и SbF_3 сопровождается образованием трех соединений сурьмы(III), состав которых зависит от соотношения исходных компонентов. При мольном отношении реагентов 0.25 : 1 из раствора кристаллизуется фторидное комплексное соединение $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ (см. раздел 1.3), увеличение соотношения компонентов до 0.5 : 1 приводит к образованию бесцветных крупных кристаллов, состав которых первоначально [92] был описан формулой

$\text{NaSb}_2\text{F}_6(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. После проведенного уточнения кристаллической структуры установлено, что это соединение имеет состав $\text{NaSb}_2\text{F}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ [89, 90].

Из раствора, содержащего тиоцианат натрия и трифторид сурьмы в эквимолярном соотношении, образуется мелкокристаллическое бесцветное оксо-тиоцианофторидное соединение сурьмы(III), состав которого по результатам элементного анализа ранее был вначале определен как $\text{NaSb}_2\text{F}_4\text{O}(\text{SCN})$ [91]. Полученные в дальнейшем авторами [266] образцы монокристаллов позволили уточнить состав этого соединения, формула которого — $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$. Синтезированное соединение устойчиво в интервале температур от комнатной до 200 °С. Повышение температуры до 250 °С вызывает разложение данного комплекса; согласно данным рентгенофазового анализа в твердых продуктах разложения присутствует сульфид сурьмы(III) Sb_2S_3 . Комплексное соединение состава $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$ изучено методами химического, рентгеноструктурного и термического анализа, ИК, ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ и ЯМР ^{19}F спектроскопии [266].

Из водных растворов MSCN ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$) и SbF_3 образуются кристаллы MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; см. раздел 1.3), $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SCN})_3$, $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{F}_{10}\text{O}(\text{SCN})_2$ и $\text{MSbF}_3(\text{SCN})$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$) [91]. Все комплексные соединения сурьмы(III), содержащие, кроме фтора, группу SCN , синтезированы нами впервые. Полученные соединения исследованы методами ИК и ЯКР-спектроскопии [36, 91, 258].

Следует заметить, что из расплава KSCN и SbF_3 образуются комплексные соединения состава KSbF_3SCN и $\text{K}_2\text{SbF}_3(\text{SCN})_2$ [267].

1.6.8. Системы $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 — \text{SbF}_3 — \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$)

Оксалатофторидные соединения сурьмы(III) исследованы в работах [3, 10, 36, 239, 262, 268–271]. В работах [3, 262, 268] состав полученных соединений установлен по результатам неполного химического анализа. Содержание $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и H_2O в них не определялось. С целью проверки и уточнения состава синтезированных в [3] оксалатофторидных комплексных соединений сурьмы(III) нами повторно [269] синтезированы и проанализированы все выделенные соединения. Их индивидуальность контролировали методами РФА и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы и ИК-спектры повторно выделенных кристаллических комплексов полностью совпадали с рентгенограммами и ИК-спектрами, описанными ранее в [3] для этих веществ. Уточненный состав соединений приведен в [269]. Кроме того, были получены два новых комплексных соединения с катионом рубидия: $\text{Rb}_2\text{Sb}_3\text{F}_9\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{C}_2\text{O}_4$. Таким

образом, известно шесть типов комплексных оксалатофторидных соединений сурьмы(III), в которых отношение $F : Sb$ имеют значения 3, 2,5 и 2, состава: $M_2Sb_2F_6C_2O_4$ ($M = Na, K, Rb$), $Rb_2Sb_3F_9C_2O_4$, $RbSb_2F_5C_2O_4$, $M_3SbF_2(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Na, n = 2$; $M = Cs, n = 3$), $MSbF_2C_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M = Rb, n = 2$; $CN_3H_6, n = 1$; $NH_4, n = 0.5$) и $M_4Sb_2F_4(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ ($M = K, Rb, NH_4$).

Кристаллические структуры известны для соединений $NaSb_2F_6C_2O_4$ [5], $RbSb_2F_5C_2O_4$ и $Rb_2Sb_2F_6C_2O_4$ [270], $Cs_2Sb_2F_4(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ [271] и $(NH_4)_4Sb_2F_4(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ [272]. Большинство оксалатофторидных соединений сурьмы(III) изучено методами ИК- и ЯКР-спектроскопии [36, 262, 269, 270]. Соединения $M_4Sb_2F_4(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ ($M = K, NH_4$) исследованы также методами γ -резонансной спектроскопии и РЭС [10, 107]. Соединения $M_2Sb_2F_6C_2O_4$ ($M = K, Rb$) изоструктурны [269].

1.6.9. Системы $M_2SO_4 - SbF_3 - H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6, CN_4H_8$)

Синтез сульфатофторидных соединений сурьмы(III) описан в работах [3, 239, 273–276]. Получено шесть типов соединений, в которых отношение $F : Sb$ имеет значения 3 и 2, следующих составов: $M_2Sb_2F_6SO_4$ ($M = K, Rb, NH_4$), $M_2Sb_2F_6SO_4 \cdot H_2O$ ($M = Rb, Cs, NH_4$), $M_2SbF_3SO_4$ ($M = Na, K, NH_4, CN_3H_6, CN_4H_8$), $M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ ($M = Rb, Cs, NH_4$) и $MSbF_2SO_4$ ($M = Rb, Cs$). Из 16 комплексных сульфатофторидных соединений сурьмы(III) в Институте химии впервые получены восемь соединений.

Изучены кристаллические структуры соединений: $Rb_2Sb_2F_6SO_4 \cdot H_2O$ [275], $M_2SbF_3SO_4$ ($M = K, NH_4, CN_3H_6$) [5, 247, 274, 276], $(NH_4)_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ [277] и $RbSbF_2SO_4$ [273].

Все сульфатофторидные соединения сурьмы(III) охарактеризованы методами ИК- [3, 6, 239, 275, 276] и ЯКР-спектроскопии [3, 15, 36, 98, 239, 278, 279]. Ряд соединений составов $M_2SbF_3SO_4$, $M_2Sb_2F_6SO_4$ и $M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ изучен также методами γ -резонансной и рентгеноэлектронной спектроскопии [10, 107]. Методами ЯМР ^{19}F и 1H исследована ионная подвижность в сульфатофторидных комплексных соединениях сурьмы(III) со щелочными катионами и аммонием состава $M_6Sb_4(SO_4)_3F_{12}$ ($M = Rb, Cs, NH_4$) и $(NH_4)_2Sb(SO_4)F_3$. Определены виды ионных движений в этих соединениях в диапазоне температур 150–470 К [280]. Проведено исследование некоторых электрофизических свойств отдельных представителей сульфатофторидных комплексных соединений сурьмы(III), в которых отношение $F : Sb = 3$ [102, 281]. Наиболее полно исследованы динамические характеристики кристаллов $(NH_4)_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ [22, 102, 281–284].

Последовательность фазовых переходов в сульфатотрифторидоантимонате гуанидиния рассмотрена в [285].

1.6.10. Системы $M_2SeO_4 — SbF_3 — H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$)

Селенатофторидные соединения сурьмы(III) относятся к восьми типам: $Na_2SbF_3SeO_4$, $K_2SbF_3SeO_4 \cdot H_2O$, $K_2SbF_3SeO_4 \cdot 0.5H_2O$, $K_2Sb_2F_6SeO_4 \cdot H_2O$, $M_2Sb_2F_6SeO_4$ ($M = K, Rb, NH_4$), $Rb_2Sb_3F_9SeO_4$, $MSbF_2SeO_4$ ($M = Rb, Cs$) и $(NH_4)_7Sb_2F_7(SeO_4)_3$ [286, 287]. Отношение $F : Sb$ в этих соединениях равно 3.5; 3 и 2. Все соединения, за исключением одного, синтезированы впервые в Институте химии ДВО РАН. Селенатофторидоантимонаты(III) охарактеризованы методами ИК-, ЯКР- и ЯГР-спектроскопии [286, 287]. Исследована кристаллическая структура соединения состава $K_2SbF_3SeO_4 \cdot 0.5H_2O$ [286].

1.6.11. Системы $MC_6H_7O_7 — SbF_3 — H_2O$ ($M = K, Rb, NH_4$)

Взаимодействием трифторида сурьмы с первичными цитратами калия, рубидия и аммония синтезированы смешанные фтороцитратные комплексные соединения сурьмы(III), в которых отношение $F : Sb = 2$, состава $MSbF_2(C_6H_6O_7)$ [288] и $KSbF_2(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ [289]. Определены их рентгенографические и ИК-спектроскопические характеристики. Спектры ЯКР приведены в [36]. Кристаллическая структура изучена для $KSbF_2(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ [289].

1.6.12. Системы M_3PO_4 (M_2HPO_4, MH_2PO_4) — $SbF_3 — H_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3H_6$)

Синтезировано шесть типов фосфатофторидных комплексных соединений сурьмы(III) с отношением $F : Sb$ в твердой фазе 3, 2 и 1 и содержанием различного количества молекул H_2O . Получены соединения (шесть из них — впервые выделены в ИХ ДВО РАН) состава: $Rb_2Sb_2F_6(HPO_4)$, $CsSbF_3(H_2PO_4)$, $KSbF_2(HPO_4)$, $MSbFPO_4 \cdot H_2O$ ($M = Na, Rb, NH_4, CN_3H_6$), $NaSbFPO_4 \cdot 1.5H_2O$ и $KSbFPO_4$ [290–293]. Последнее соединение получено термическим разложением $KSbF_2(HPO_4)$ при $230\text{ }^\circ\text{C}$ [293]. Результаты рентгенометрического и термогравиметрического (в токе осушенного гелия) исследования фосфатофторидных комплексных соединений сурьмы(III) представлены в [294].

Кристаллические структуры известны для $MSbFPO_4 \cdot H_2O$ ($M = Na, NH_4$) [291], $NaSbFPO_4 \cdot 1.5H_2O$ [292], $KSbF_2(HPO_4)$ [290] и $CsSbF_3(H_2PO_4)$ [293]. Фосфатофторидные соединения сурьмы(III) изучены также методами ИК-, ЯГР- и ЯКР-спектроскопии [290–293].

Известно, что присутствие в составе комплексного соединения фосфатогруппы PO_4 способствует формированию структур, которые обуславливают высокую ионную проводимость. С целью установления возможной принадлежности фосфатофторидного соединения сурьмы(III) состава $\text{CsSbF}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ к классу соединений с высокой ионной подвижностью (проводимостью) исследованы структурные превращения, ионная подвижность и проводимость в этом комплексе методами ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{31}P (включая ^1H , ^{19}F , ^{31}P MAS ЯМР), ДСК, рентгеновской дифракции и импедансной спектроскопии [295, 296]. Установлено, что изменения в спектрах ЯМР $\text{CsSbF}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ выше 390 К связаны с образованием в области 400–420 К кристаллической разупорядоченной фазы с высокой ионной подвижностью и дальнейшим ее переходом (выше 425 К) в аморфную (стеклообразную) фазу.

1.7. Заключение

Из водных растворов синтезирован большой класс координационных моно- и гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III).

Фторид сурьмы(III), вступая во взаимодействие в воде с нейтральными донорными лигандами (L), образует молекулярные комплексные соединения (аддукты) четырех типов: $(\text{SbF}_3)_2\text{L}$ (тип 2 : 1), $\text{SbF}_3(\text{L})$ (тип 1 : 1), $\text{SbF}_3(\text{L})_2$ (тип 1 : 2) и $\text{SbF}_3 \cdot (\text{L})(\text{L}')$ (тип 1 : 1 : 1). Синтезировано также два типа аддуктов с оксофторидами сурьмы: $\text{SbFO}(\text{Gly})$ и $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2$.

Отношение F : Sb в комплексных соединениях сурьмы(III) с одновалентными катионами (M) характеризуется следующими значениями (в скобках указан состав): 3.25 ($\text{MSb}_4\text{F}_{13}$), 3.33 ($\text{MSb}_3\text{F}_{10}$), 3.50 (MSb_2F_7), 3.66 ($\text{M}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$), 3.75 ($\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$), 4 (MSbF_4) и 5 (M_2SbF_5), что значительно больше, чем для монолигандных хлоридных, бромидных и иодидных комплексных соединений сурьмы(III), в которых отношение X (Cl, Br, I) : Sb имеет значения 4 (MSbX_4), 4.5 ($\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$), 5 (M_2SbX_5) и 5.3 ($\text{M}_7\text{Sb}_3\text{X}_{16}$) [3, 5, 297].

Состав фторидоантимонатов(III) зависит от природы катиона. Достоверно известны следующие типы фторидоантимонатов(III) щелочных металлов (M), таллия, аммония и органических оснований:

$\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ (M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4 , CH_3H_6); $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ (M = Na, Rb, NH_4 , Tl, пиридин и его производные); MSb_2F_7 (M = Li, K, Rb, Cs, NH_4 , Tl, CH_3H_6 , CN_4H_7 , Et_2NH_2 , Pr_2NH_2 , Bu_4N , A_1H , Nic, Bip, пиридин и его производные, Ser) и $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{M}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ (M = K, NH_4); $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$

(M = K, Rb, Cs, NH₄); **MSbF₄** (M = Li, Na, K (α- и β-формы), Rb, Cs, NH₄, Tl, CN₃H₆, CH₄H₇, Et₂NH₂, Pr₂NH₂, Bu₂NH₂, Bu₄N, A_{II}H, A_{III}H, A_{IV}H, Nic, пиридин и его производные, Gly, β-Ala, Val, Leu, Ser) и **MSbF₄·H₂O** (M = β-Ala, Val, EnH₂); **M₂SbF₅** (M = Na, K, Rb, Cs, NH₄, Tl, CN₃H₆, CN₄H₇, Et₂NH₂, Pr₂NH₂) и **K₂SbF₅·1.5H₂O** (M = K).

Для фторидных комплексных соединений сурьмы(III) не характерно образование кристаллогидратов: среди синтезированных соединений известно лишь пять соединений (NaSb₂F₇·H₂O, K₂SbF₅·1.5H₂O, MSbF₄·H₂O (M = β-Ala, Val, EnH₂)), которые кристаллизуются из растворов с молекулами H₂O, не входящими во внутреннюю сферу комплексных анионов. Отметим, что в отличие от соединений сурьмы(III) аналогичные по составу комплексные фториды индия(III), полученные также из водных растворов, содержат обычно одну или две молекулы воды, которая входит в координационную сферу комплексного аниона [298, 299].

По числу полученных типов фторидных комплексных соединений сурьмы(III) катионы можно расположить в следующий ряд (в скобках указано число типов соединений, образуемых катионом):

NH₄ (7) > K, Rb (6) > Cs, Tl (5) > Na, CN₃H₆ (4) > CN₄H₇, Pr₂NH₂, Et₂NH₂ (3) > Li, Nic, Ser (2) > Gly, β-Ala, Val, Leu, Bu₂NH₂, Bu₄N, A_{I-IV}H, Bip (1).

Самую многочисленную группу комплексных соединений на основе SbF₃ (насчитывающую 24 вещества) составляют тетрафторидоантимонаты(III), MSbF₄. Наименьшая группа состоит из двух комплексных соединений типа M₂Sb₃F₁₁. Наиболее исследованными являются комплексные соединения сурьмы(III) M₂SbF₅ и MSbF₄, с катионами щелочных металлов, аммония и таллия.

В ИК-спектрах поглощения фторидоантимонатов(III) в области 400–4000 см⁻¹ валентные колебания связей Sb–F проявляются в интервале 400–700 см⁻¹, а деформационные — в диапазоне 260–390 см⁻¹. Количество полос поглощения зависит от симметрии кристаллической структуры: в ИК-спектрах пентафторидоантимонатов(III) наблюдается, как правило, только одна полоса поглощения в области валентных колебаний связей Sb–F. ИК-спектры остальных типов соединений содержат больше полос поглощения вследствие более низкой симметрии их структур.

Гетеролигандные (смешанные) комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с одновалентными катионами, синтезированные из водных растворов и рассмотренные в разделе 1.6, представляют собой большую группу комплексных соединений Sb(III), свойства которых малоизучены. Анализ их состава позволяет сделать следующие выводы:

1) фторид сурьмы(III) образует смешанные комплексные соединения с лигандами, кроме NO_2 ; Cl, Br, I, SCN, NO_3 , C_2O_4 , SO_4 , SeO_4 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, PO_4 , HPO_4 и H_2PO_4 . В области малых мольных отношений компонентов реагирующих веществ выделяются, как правило, оксофторид $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ или гептафторидодидантимонаты(III) MSb_2F_7 ;

2) из растворов, содержащих анионы SCN и NO_2 , получены кристаллогидраты гепта- и пентафторидоантимонаты(III) состава $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$;

3) составы синтезированных гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) относятся к десяти типам, в которых отношения смешанных лигандов (F_{n-x}Y_x) к атому Sb имеют следующие значения (в скобках указана соответствующая формула вещества): 3.5 ($\text{MSb}_2\text{F}_{7-x}\text{Y}_x$); 3.66 ($\text{M}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11-x}\text{Y}_x$); 3.75 ($\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15-x}\text{Y}_x$); 3.42 ($\text{M}_3\text{Sb}_7\text{F}_{24-x}\text{Y}_x$); 4 ($\text{MSbF}_{4-x}\text{Y}_x$); 4.33 ($\text{M}_4\text{Sb}_3\text{F}_{13-x}\text{Y}_x$); 4.5 ($\text{M}_3\text{Sb}_2\text{F}_{9-x}\text{Y}_x$); 5 ($\text{M}_2\text{SbF}_{5-x}\text{Y}_x$); 6 ($\text{M}_3\text{SbF}_{6-x}\text{Y}_x$) и 6.5 ($\text{M}_7\text{Sb}_2\text{F}_{13-x}\text{Y}_x$). Только пять типов гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) имеют аналоги среди фторидоантимонатов(III), в которых отношение $\text{F} : \text{Sb} = 3.5; 3.66; 3.75; 4$ и 5 ;

4) среди гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) встречаются кристаллогидраты, которые, как правило, образуют соединения состава $\text{MSbF}_{4-x}\text{Y}_x$, реже $\text{M}_2\text{SbF}_{5-x}\text{Y}_x$ и $\text{M}_3\text{SbF}_{6-x}\text{Y}_x$. Больше всего получено кристаллогидратов с катионом Na и лигандами Cl, Br, NO_3 , C_2O_4 и PO_4 . Молекулы H_2O в этих соединениях не входят во внутреннюю сферу комплексного аниона;

5) составы гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) находятся в зависимости как от природы катиона, так и ацидолиганда; при одном и том же отношении лиганд : Sb образуются соединения с разными вариациями по содержанию F и ацидолиганда. Эта особенность образования гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) наиболее характерна для таких ацидолигандов, как NO_3 , C_2O_4 , SO_4 и SeO_4 ;

6) наиболее многочисленную группу среди гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) составляют соединения состава $\text{MSbF}_{4-x}\text{Y}_x$, аналогичного MSbF_4 , а также соединения типа $\text{MSb}_2\text{F}_{7-x}\text{Y}_x$ (аналог MSb_2F_7) и $\text{M}_2\text{SbF}_{5-x}\text{Y}_x$ (аналог M_2SbF_5).

ГЛАВА 2

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)

2.1. Кристаллические структуры фторида сурьмы(III) и фторидных комплексных соединений сурьмы(III)

Рентгенографические характеристики фторида сурьмы(III) и комплексных фторидов сурьмы(III) представлены в табл. 6, а длины связей и валентные углы в полиэдрах атома сурьмы(III) — в табл. 7–10.

2.1.1. Строение SbF_3 и комплексных соединений $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ и $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$

SbF_3 . В кристаллической структуре фторида сурьмы(III) [5, 11] каждый атом сурьмы имеет в ближайшем окружении три атома фтора на расстоянии Sb-F 1.90; $1.94 \times 2 \text{ \AA}$ (среднее расстояние 1.92 \AA), образующие SbF_3 -группы. Группы SbF_3 объединяются тремя более длинными расстояниями $\text{Sb} \cdots \text{F}$ 2.60×2 ; 2.63 \AA (мостиковыми связями) с образованием искаженных ψ -одношапочных октаэдров SbX_6E (по систематике Гиллеспи [300]), которые общими вершинами связаны в трехмерные сетки (рис. 1), (табл. 7).

$\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4$ и TI). В структуре $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ [5, 112] ион фтора $\text{F}(1)$, расположенный на инверсионной оси четвертого порядка, связывает четыре группы

SbF_3 в анион $[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$, выступая при этом в роли «тетраэдрического мостика» ($\text{F}(1)-4\text{Sb}$ 2.51 Å). Анионы $[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$, в свою очередь, объединяются между собой в трехмерную сетку асимметричными фторидными мостиками. В результате каждый атом сурьмы окружен шестью атомами фтора ($\text{Sb}-3\text{F}$ 1.93–1.98 Å и $\text{Sb}-3\text{F}$ 2.51–2.72 Å) с образованием координационного полиэдра в форме искаженного ψ -одношапочного октаэдра SbF_6E , как и в структуре SbF_3 (табл. 7). Аналогичное строение имеют комплексные фториды $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ [301] и $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ [178, 302] (табл. 6, 7). На рис. 2 показан фрагмент кристаллической структуры $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$.

Соединения состава $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ и Tl) образуют изоструктурный ряд [112]. Анализ температурных изменений спектров ЯМР ^{19}F , ^1H комплексного соединения $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ в области температур 120–430 К показал, что его структура является наиболее устойчивой в группе разных по составу фторидоантимонатов(III) аммония [159].

$\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}$). Кристаллическая структура $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ составлена из анионов $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]^-$, образованных из трех SbF_3 -групп, связанных ионом фтора, который расположен на оси третьего порядка, и катионов Na^+ [5, 85]. Длинные связи ($\text{Sb}-\text{F}(4')$ 2.60 Å) объединяют анионы $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]^-$ в слои $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]_n^{n-}$, между которыми размещены атомы Na.

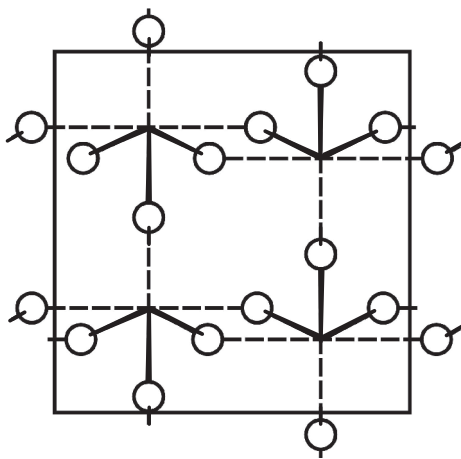


Рис. 1. Фрагмент структуры SbF_3

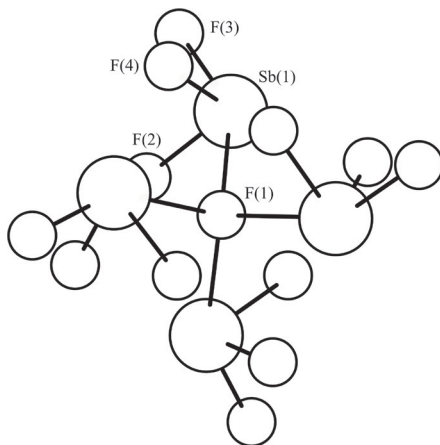


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$

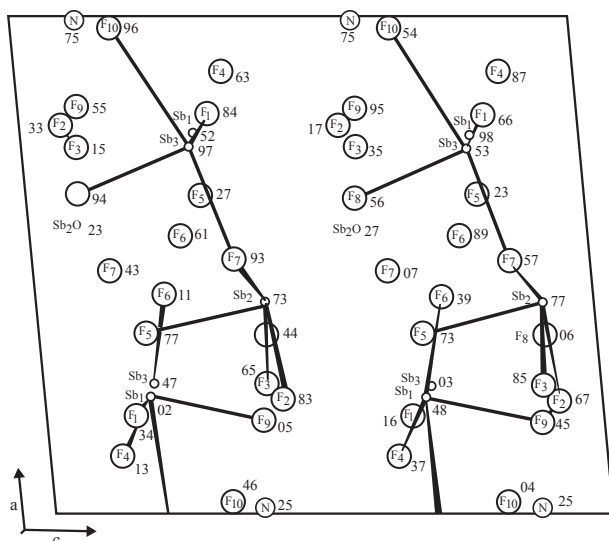


Рис. 3. Проекция структуры $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ на плоскость (010)

Полиэдр атома сурьмы в структуре $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ авторы первоначально описывали как квадратную пирамиду, дополненную неподделенной E -парой до ψ -октаэдра SbF_5E , а позже, включив дополнительно в координацию атома сурьмы атом фтора на расстоянии 3.02 \AA , представили его в виде ψ -одношапочного октаэдра SbF_6E (табл. 6, 7). Комплексные соединения $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ с катионами Rb, NH_4 и Tl изоструктурны, в [140] описана кристаллическая структура $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ (рис. 3).

Согласно температурным исследованиям спектров ЯМР ^{19}F [159], подвижность во фторидной подсистеме в $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ появляется выше 300 K . Виды ионных движений, фазовые переходы и электрофизические характеристики $\text{TlSb}_3\text{F}_{10}$ при температурах $290\text{--}425 \text{ K}$ обсуждаются в [303].

2.1.2. Строение гептафторидных комплексных соединений MSb_2F_7

Гептафторидодиантимонаты(III) MSb_2F_7 ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, A}_1\text{H, SerH, ВiруH}$) образованы из катионов M^+ и димерных комплексных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ [45, 79, 89, 113, 141, 144, 172, 183, 197]. Изоструктурны соединения с катионами Rb^+ и NH_4^+ .

В соединении LiSb_2F_7 симметричный димерный комплексный анион $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ (рис. 4) построен из двух ψ -тригональных бипирамид SbF_4E (атомы сурьмы занимают эквивалентные позиции), связанных

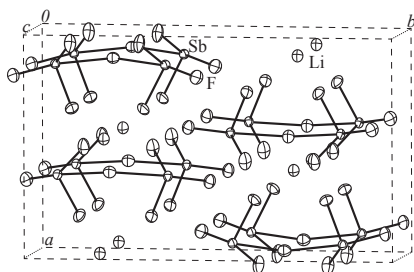


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры LiSb_2F_7

общей аксиальной вершиной — мостиковым атомом фтора [79].

В экваториальной плоскости бипирамиды расположены два атома фтора F(1) и F(2) и неподеленная пара 5s-электронов атома сурьмы E. Атомы фтора, образующие ψ -тригональную бипирамиду SbF_4E , находятся на коротких рас-

стояниях от атома Sb (1.925–2.315 Å) и формируют его первую координационную сферу (табл. 9, 10), согласно [5, 300]. Во второй координационной сфере в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.55 Å) имеются еще три атома фтора из соседних димеров (Sb–F 2.723, 2.773 и 3.069 Å). Посредством этих дополнительных слабых связей $\text{Sb}\cdots\text{F}$ и ионных связей $\text{Li}-\text{F}$ димеры в структуре объединяются в трехмерный каркас. Сходное строение имеет соединение CsSb_2F_7 , в котором координационным полиэдром атома сурьмы является также ψ -тригональная бипирамида SbF_4E (табл. 9, 10).

Структура $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89] построена из катионов Na^+ , молекул H_2O и асимметричных димерных комплексных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$. Анионы образованы из двух ψ -тригональных бипирамид SbF_4E с неподеленной электронной парой E, объединенных мостиковым атомом фтора (табл. 10). Посредством вторичных связей $\text{Sb}\cdots\text{F}$ (2.628–3.344 Å), связей $\text{Na}-\text{F}$ (2.270–2.387 Å) и водородных связей типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2.727–2.837 Å) комплексные анионы в структуре объединяются в каркас (рис. 5).

Структуру KSb_2F_7 можно представить как состоящую из бесконечных цепочек, образованных чередующимися $\text{Sb}(1)\text{F}_5E^-$ ψ -октаэдрами (табл. 8) и $\text{Sb}(2)\text{F}_4E$ ψ -тригональными бипирамидами (табл. 10), объединенными асимметричными мостиковыми связями $\text{Sb}-\text{F}$ (2.08 и 2.41 Å). Угол $\text{F}_{\text{мост}}-\text{Sb}-\text{F}_{\text{мост}}$ равен 148.0° [113].

Структурный мотив RbSb_2F_7 [141] является промежуточным между структурными мотивами MSb_2F_7 ($M = \text{K}, \text{Cs}$). Координационными полиэдрами атомов сурьмы являются $\text{Sb}(1)\text{F}_4E$ и $\text{Sb}(2)\text{F}_4E$ (табл. 10), объединенные в слои. В табл. 9 приведены для сравнения структурные параметры групп Sb_2F_7 в соединениях MSb_2F_7 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$), в которых полиэдры сурьмы SbF_4E имеют сходное строение. По данным ЯМР ^{19}F для изоструктурного RbSb_2F_7 соединения

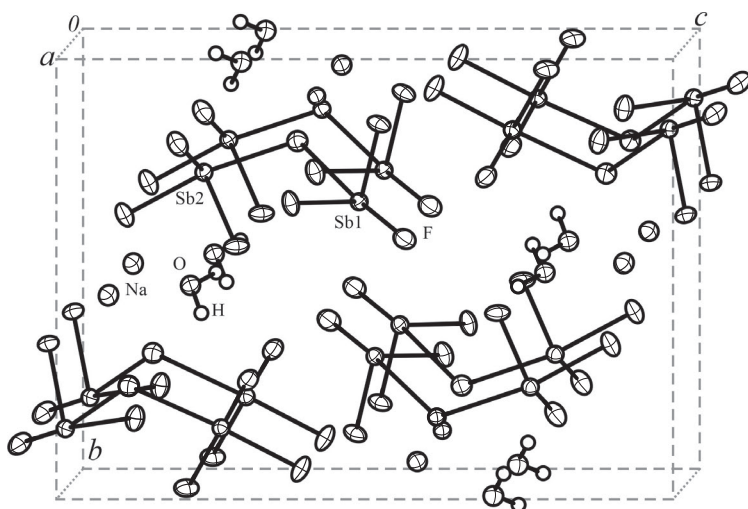


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ [159] движение во фторидной подсистеме фиксируется при температуре выше 240 К.

Аналогичное строение имеет и соединение $\text{A}_1\text{HSb}_2\text{F}_7$ [183] (табл. 6, 10). Катионы 1,2,4-триазолия в этом соединении, располагаясь в пустотах между слоями из димерных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, объединяют водородными связями как сами слои, так и димерные комплексные анионы в слоях. В Н-связи вовлечены все четыре атома водорода катиона $(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_4)^+$ (рис. 6). Координационными полиэдрами атомов сурьмы являются $\text{Sb}(1)\text{F}_4\text{E}$ и $\text{Sb}(2)\text{F}_4\text{E}$.

Наиболее сложное строение имеет гептафторидоантимонат(III) таллия, в элементарной ячейке которого обнаружено шесть неэквивалентных позиций атомов сурьмы [172, 178]. Структура TlSb_2F_7 построена из шестичленных циклов — анионов $[\text{Sb}_6\text{F}_{21}]^{3-}$ и катионов Tl^+ (рис. 7). Координационными полиэдрами атомов сурьмы $\text{Sb}(1)$, $\text{Sb}(2)$ и $\text{Sb}(5)$ являются ψ -октаэдры SbF_5E (табл. 8), а $\text{Sb}(3)$, $\text{Sb}(4)$ и $\text{Sb}(6)$ — ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E (табл. 10), которые объединяются общими вершинами в замкнутые циклы.

Структура гептафторидодидантимоната(III) *DL*-сериния, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$, представляет собой новый структурный тип комплексного фторида сурьмы(III) с катионом SerH^+ протонированной аминокислоты [197]. Она образована из катионов *DL*-сериния $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$ и анионных димерных комплексных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$. Комплексные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ состоят

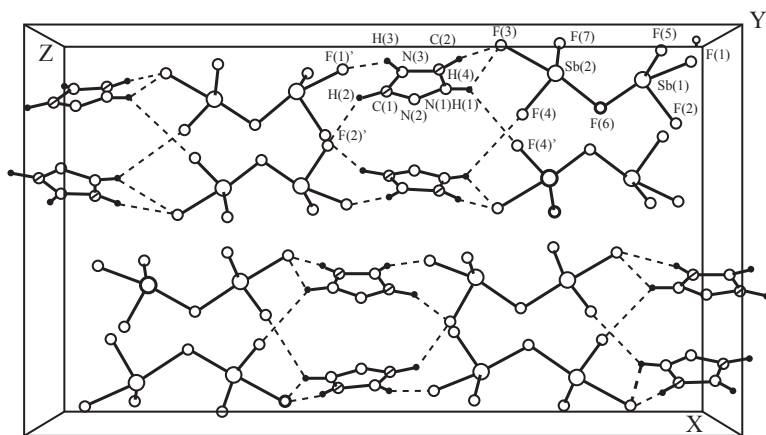


Рис. 6. Проекция структуры $(C_2N_3H_4)Sb_2F_7$ на плоскость xz

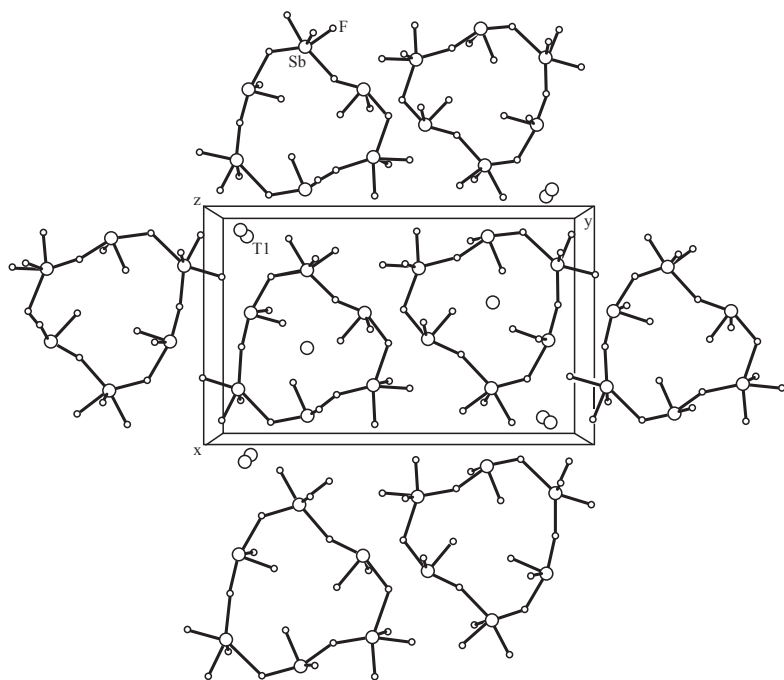


Рис 7. Проекция структуры $TlSb_2F_7$ на плоскость (yz)

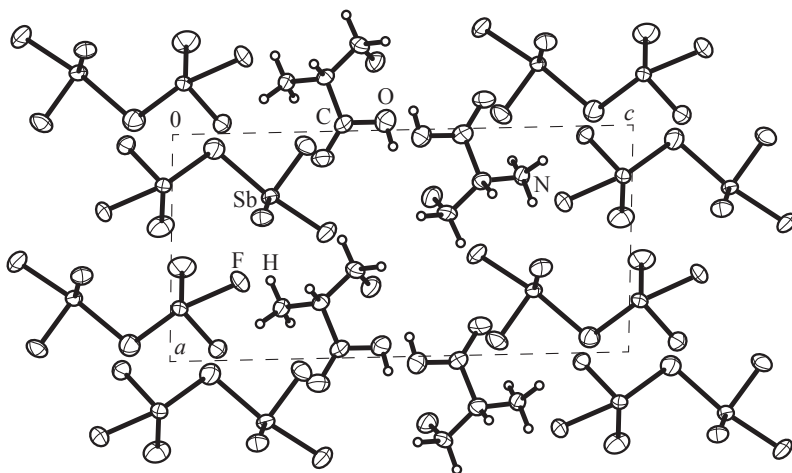


Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры $(C_3H_8NO_3)_2Sb_2F_7$

из двух ψ -тригональных бипирамид SbF_4E , связанных между собой общей вершиной. Водородными связями $N-H \cdots F$, $O-H \cdots O$ и $O-H \cdots F$ структурные единицы объединяются в трехмерный каркас (рис. 8).

Структура $(\text{Вир}u\text{H})Sb_2F_7$ состоит из монопротонированных катионов бипиридиния и анионов $[Sb_2F_7]^-$ [45]. Анион $[Sb_2F_7]^-$ содержит два пирамидальных звена SbF_3 , связанных нелинейным фторидным мостиком ($Sb2-F7-Sb1 = 154.4^\circ$) с разными длинами мостиковых связей ($Sb1-F7 = 2.477(2)$ и $Sb2-F7 = 2.063(2)$ Å) и антирасположением единиц SbF_3 . Анионы связаны в направлении оси a длинными контактами $Sb1 \cdots F4'$ и $Sb2 \cdots F2'$, а в направлении оси b $Sb2 \cdots F3'$ и $Sb1 \cdots F6'$ (2.593(2)–3.263(3) Å), что приводит к образованию двухмерного слоя в плоскости ab с шестикоординированными атомами сурьмы. Аналогичное строение найдено в структурах комплексных соединений KSb_2F_7 [113] и $A_1HSb_2F_7$ [183].

2.1.3. Строение комплексных соединений $M_2Sb_3F_{11}$ и $M_3Sb_4F_{15}$ $M_2Sb_3F_{11}$ ($M = K, NH_4$)

Структура комплексного соединения $M_2Sb_3F_{11}$ с катионом калия неизвестна, в [111] приведен лишь ИК-спектр синтезированного вещества.

Кристаллическая структура $(NH_4)_2Sb_3F_{11}$ описана в [150]. Элементарная ячейка фторидоантимоната(III) аммония содержит три независимых атома сурьмы (рис. 9). Полиэдры атомов сурьмы $Sb(1)$ и $Sb(3)$ представляют собой ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E (табл. 10), а $Sb(2)$ — ψ -октаэдр SbF_5E (табл. 8), которые связаны в тримерный ани-

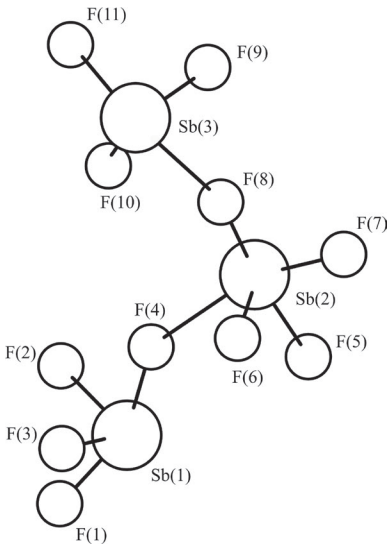


Рис. 9. Фрагмент структуры
 $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$

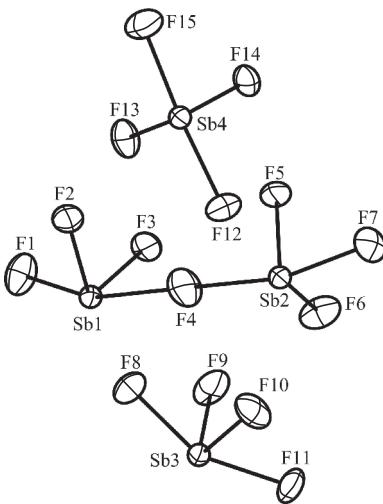


Рис. 10. Фрагмент
кристаллической структуры
 $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$

он $[\text{Sb}_3\text{F}_{11}]^-$ асимметричными мостиковыми связями Sb–F. Активация движений во фторидной под решетке соединения $(\text{NH}_4)_{4/2}\text{Sb}_3\text{F}_{11}$, согласно данным ЯМР ^{19}F [159], происходит выше 240 К.

$\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NH}_4$). Кристаллическая структура $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ содержит четыре неэквивалентные позиции атомов сурьмы в элементарной ячейке [151]. Полиэдры атомов сурьмы представляют собой ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E (табл. 10), две из которых связаны между собой в димер, а две другие — изолированы (рис. 10). Подобное строение имеет изоструктурное комплексное соединение $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ [231].

В элементарной ячейке структуры $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ также имеется четыре разных сорта атомов сурьмы [151]. Однако, в отличие от фторидоантимоната(III) цезия, полиэдры атомов сурьмы относятся к двум типам: полиэдры Sb(1) и Sb(2) представляют собой ψ -октаэдры SbF_5E (табл. 8), а полиэдры Sb(3) и Sb(4) — ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E (табл. 10). Полиэдры атомов сурьмы связаны между собой через вершины в цепочку $\text{Sb}(3)\text{F}(4)\text{—Sb}(1)\text{F}(5)\text{—Sb}(2)\text{F}(5)\text{—Sb}(4)\text{F}(4)$. Появление локальных движений во фторидной подсистеме соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, согласно ЯМР ^{19}F исследованию [159, 164], происходит выше 285 К.

2.1.4. Строение тетрафторидных комплексных соединений состава $MSbF_4$ и $NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot 3H_2O$

$MSbF_4$. В ряду тетрафторидоантимонатов(III) $MSbF_4$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, CN_3H_6, GlyH, AlaH, ValH, LeuH, SerH, A_{II}H, A_{II}H_2, A_{III}H$) изоструктурных соединений не выявлено. Кристаллы $LiSbF_4$ [79] относятся к кубической сингонии и содержат три формульные единицы в элементарной ячейке (табл. 6). Атомы сурьмы в ячейке — эквивалентны, как и в комплексных соединениях $MSbF_4$ ($M = Na, Rb$). Основными структурными единицами $LiSbF_4$ являются группы SbF_3E , которые по длине связей $Sb-F$ сходны с группами в структуре SbF_3 [5, 11] (табл. 7). Кроме трех атомов, находящихся на коротких расстояниях (1.954 Å), в координацию атома Sb входят еще три атома фтора с длинами связей $Sb-F$ 2.574 Å, которые дополняют координацию атома сурьмы до искаженного ψ -одношапочного октаэдра SbF_6E (рис. 11). Симметричные фторидные мостики являются тройными и объединяют

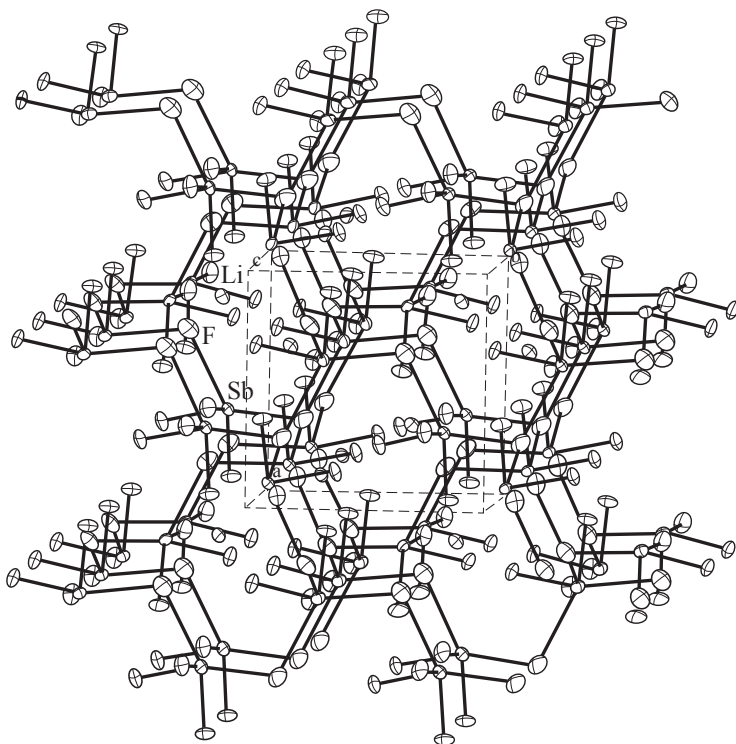


Рис. 11. Фрагмент кристаллической структуры $LiSbF_4$

SbF_3 -группы в тримеры — анионный каркас $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$ с расстояниями $\text{Sb}-\text{Sb}$ 4.265 Å. Катионы Li^+ расположены внутри каркаса и дополнительно связывают группы SbF_3 между собой.

Кристаллическая структура LiSbF_4 представляет собой новый структурный тип в группе тетрафторидоантимонатов(III) щелочных металлов MSbF_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

В структуре NaSbF_4 координационными полиэдрами атома сурьмы(III) в пределах первой координационной сферы являются ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E (табл. 10), которые вторичными связями $\text{Sb}\cdots\text{F}$ (2.659 и 2.866 Å) объединяются в полимерные цепи $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$. Связь между цепями обеспечивается за счет катионов натрия [5, 82].

Кристаллическая структура $\alpha\text{-KSbF}_4$ [118] состоит из координационных полиэдров сурьмы — ψ -тетрагональных пирамид SbF_5E (табл. 8), объединенных мостиковыми связями (2.213 Å) в тетрамер $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$. Вторичными связями $\text{Sb}\cdots\text{F}$ (2.938 и 2.995 Å) тетрамеры объединяются в колонки с каналами внутри, в которые направлены E -пары атомов сурьмы. Элементарная ячейка соединения содержит два неэквивалентных атома сурьмы (рис. 12).

Кристаллическая структура второй полиморфной модификации тетрафторидоантимоната(III) калия $\beta\text{-KSbF}_4$ существенно отличается от структуры $\alpha\text{-KSbF}_4$ [119]. Структурный мотив $\beta\text{-KSbF}_4$ состоит из димерных комплексов $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$, образованных ψ -октаэдрами $\text{Sb}(1)\text{F}_5E$ (табл. 8) и ψ -тригональными бипирамидами $\text{Sb}(2)\text{F}_4E$ (табл. 10) с типичными для трехвалентной сурьмы искажениями. Посредством вторичных связей $\text{Sb}\cdots\text{F}$ (2.616 и 3.092 Å) димерные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$ объединяются в полимерные слои $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$, параллельные плоскости xz . Между слоями располагаются катионы K^+ , связывая слои в каркас. Аналогичные димерные комплексы $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$ обнаружены в структуре NH_4SbF_4 [152],

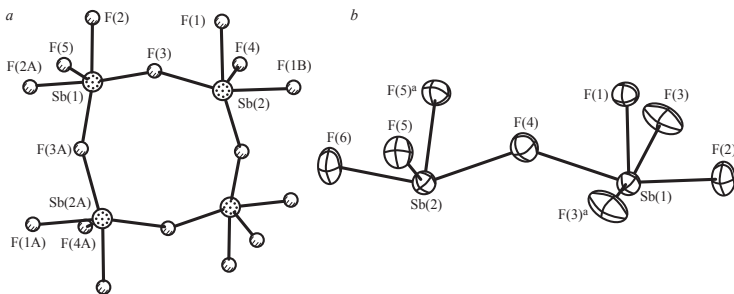


Рис. 12. Строение комплексных анионов $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ и $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$ в структурах $\alpha\text{-KSbF}_4$ (а) и $\beta\text{-KSbF}_4$ (б)

однако в ней димеры посредством вторичной связи $\text{Sb}\cdots\text{F} = 2.66 \text{ \AA}$ объединяются в полимерные цепи.

В структуре RbSbF_4 [139, 142] координационными полиэдрами атомов сурьмы(III) являются ψ -тетрагональные пирамиды SbF_5E (табл. 8), связанные мостиковыми атомами фтора ($\text{Sb}-3\text{F}_{\text{конц}} 1.924-1.996$, $\text{Sb}-2\text{F}_{\text{мост}} 2.249 \text{ \AA}$) в полимерные цепи. Вторичными связями $\text{Sb}\cdots\text{F}$ (3.146 \AA) цепи объединяются в слои (рис. 13).

В структуре CsSbF_4 [146] содержатся два кристаллографически независимых атома сурьмы, координационными полиэдрами которых являются ψ -октаэдры SbF_5E , сходные с ψ -октаэдрами в структуре KSbF_4 (табл. 8). Полиэдры атомов сурьмы объединены между собой в вдвоенные зигзагообразные цепи $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$, вытянутые вдоль оси c кристалла. Таким образом, полиэдры атомов сурьмы в форме SbF_5E установлены в структурах MSbF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). В комплексных соединениях с катионами Rb^+ и Cs^+ ψ -октаэдры атомов сурьмы объединяются в полимерные цепи, а в соединении с катионом K^+ — в тетрамерные кольца. Минимальное расстояние вторичных связей $\text{Sb}\cdots\text{F}_{\text{мост}}$ в структуре RbSbF_4 равно 3.146 , в KSbF_4 — 2.94 \AA , а в структуре CsSbF_4 вторичные связи отсутствуют.

Два кристаллографически независимых атома сурьмы выявлены в структуре NH_4SbF_4 [152]. Вокруг каждого из них на коротких расстояниях находится по четыре атома фтора, образующих ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E (табл. 10). Мостиковыми атомами фтора ($\text{Sb}\cdots\text{F}$ 2.45 и 2.66 \AA) полиэдры атомов сурьмы в структуре NH_4SbF_4 объединяются в зигзагообразные цепи $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$, вытянутые вдоль оси c кристалла.

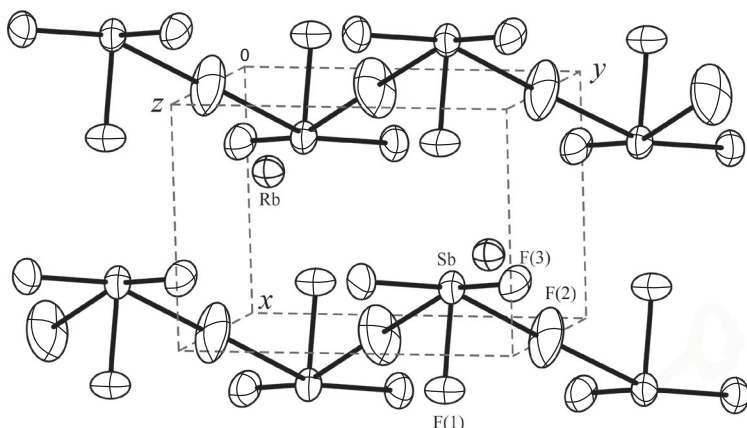


Рис. 13. Фрагмент кристаллической структуры RbSbF_4

Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре TlSbF_4 [152] в пределах первой координационной сферы представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_4E (табл. 10). Несимметричными фторидными мостиками ($\text{Sb}\cdots\text{F}$ 2.57; 2.80; 3.32 и 3.48 Å) полиэдры атомов сурьмы связаны в гофрированные слои $(\text{SbF}_4)_n^{n-}$, параллельные плоскости bc . Слои в структуре объединены в каркас катионами Tl^+ , расположенными между ними.

Основными структурными единицами кристаллов $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ [180] являются искаженные SbF_4E ψ -тригональные бипирамиды (табл. 10) и $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ -группы, которые связаны водородными связями в трехмерный каркас. Полиэдры атомов сурьмы в структуре $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ вторичными связями ($\text{Sb}\cdots\text{F}$ 2.847 и 3.269 Å) объединены в цепи $(\text{SbF}_4)_n^{n-}$ ($\text{Sb}-\text{Sb}$ 4.162 Å), ориентированные вдоль оси a кристалла.

При исследовании комплексообразования фторида сурьмы(III) с алифатическими аминокислотами (глицин, β -аланин, DL -валин, L -лейцин), окси-аминокислотой DL -серином и ароматической АК L -фенилаланином в водных системах получен ряд комплексных соединений в кристаллическом состоянии [190]. Структурно исследованы тетрафторидоантимонаты(III) протонированных АК: $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$ [64], $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4$ и $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [189], $(\text{ValH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [193], $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ [195], $(\text{SerH})\text{SbF}_4$ [196]. На основании анализа их строения установлено, что структуры синтезированных комплексных соединений с АК имеют ряд общих черт (табл. 10). Так, комплексные анионы $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$ в структурах тетрафторидоантимонатов(III) протонированных АК (за исключением соединения с глицином, анионы в структуре которого сравнительно изолированы: ближайшее расстояние от атома Sb до атома F соседней группы SbF_4E равно 3.12 Å) имеют полимерное цепочечное строение. Координационные полиэдры атома Sb в структурах $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$, $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4$, $(\beta\text{-AlaH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{ValH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{SerH})\text{SbF}_4$ в пределах первой координационной сферы представляют собой ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E . Стереохимически активная неподеленная электронная пара катиона Sb^{3+} занимает позицию в координационном полиэдре и входит в КЧ центрального атома. Такое окружение атома сурьмы присутствует в изученных кристаллических структурах фторидоантимонатов(III) щелочных металлов, аммония, таллия и протонированных органических оснований [5, 33].

Атомы сурьмы в структурах тетрафторидоантимонатов(III) АК занимают, как правило, эквивалентные позиции в элементарной ячейке, за исключением соединения $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$, структурный тип которого отличается тем, что цепочечные комплексные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$

образованы из димеров Sb_2F_8 , каждый из которых составлен из групп SbF_3 и SbF_5 , соединенных мостиковыми атомами F из SbF_5 группы. В этом комплексном соединении атомы Sb занимают два разных положения, полиэдрами являются ψ -тетраэдр $Sb(1)F_3E$ и ψ -октаэдр $Sb(2)F_5E$.

Катионы и анионы в этих соединениях водородными связями $N-H\cdots F$, $N-H\cdots O$ и $O-H\cdots F$ объединяются в трехмерный каркас (молекулы кристаллизационной воды в моногидратных соединениях также участвуют в образовании водородных связей). Соединения $(\beta-AlaH)SbF_4 \cdot H_2O$ и $(ValH)SbF_4 \cdot H_2O$ являются первыми структурно исследованными фторидными комплексными соединениями среди многочисленных и разнообразных по составу фторидоантимонатов(III) протонированных АК, которые кристаллизуются с молекулой воды.

В работе [184] определены кристаллические структуры тетрафторидоантимонатов(III) моно- $(A_{II}H^+)$ и впервые синтезированного, дипротонированного $(A_{II}H_2^{2+})$ 3-амино-1,2,4-триазолия. Структура $A_{II}HSbF_4$ образована из комплексных анионов $[SbF_4]^-$, имеющих конфигурацию ψ -тригональной бипирамиды SbF_4E , и одновалентных катионов $(C_2N_4H_5^+)$. Анионы объединяются в полимерные слои $[SbF_4]_n^-$, которые водородными связями типа $N-H\cdots F$ связаны в трехмерный каркас. Структура $A_{II}H_2(SbF_4)_2$ состоит из аналогичного аниона и двухвалентного катиона $(C_2N_4H_6)^{2+}$. Структуры этих соединений различаются по характеру объединения полиэдров атомов Sb в полимерные слои.

Катионы 4-амино-1,2,4-триазолия $C_2N_4H_5^+$ и анионы SbF_4^- , объединенные в трехмерный каркас водородными связями, составляют основу структуры $A_{III}HSbF_4$ [142]. Изолированные в структуре соединения полиэдры сурьмы имеют конфигурацию ψ -тригональной бипирамиды SbF_4E (табл. 10).

Недавно синтезированы и исследованы кристаллические структуры более сложных по составу фторидных комплексных соединений, содержащих анионы, образованные разными атомами: $M_4[SbF_4]_2[NbOF_5]$ ($M = K, NH_4$) и $[NH_4]_4[SbF_4]_2[SnF_6]$ [304].

$NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot H_2O$. Это соединение относится к семейству тетрафторидоантимонатов(III) [223]. Структурными единицами кристаллов (табл. 6) являются анионные цепочки $[Sb_2F_8]_n^{2n-}$, связанные в гофрированные слои и образованные из полиэдров SbF_5E (табл. 8), объединенных между собой общими вершинами, катионы Na^+ и Cs^+ и молекулы кристаллизационной воды [223]. В элементарной ячейке соединения $NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot H_2O$ содержатся четыре кристаллографически независимых атома сурьмы (рис. 14).

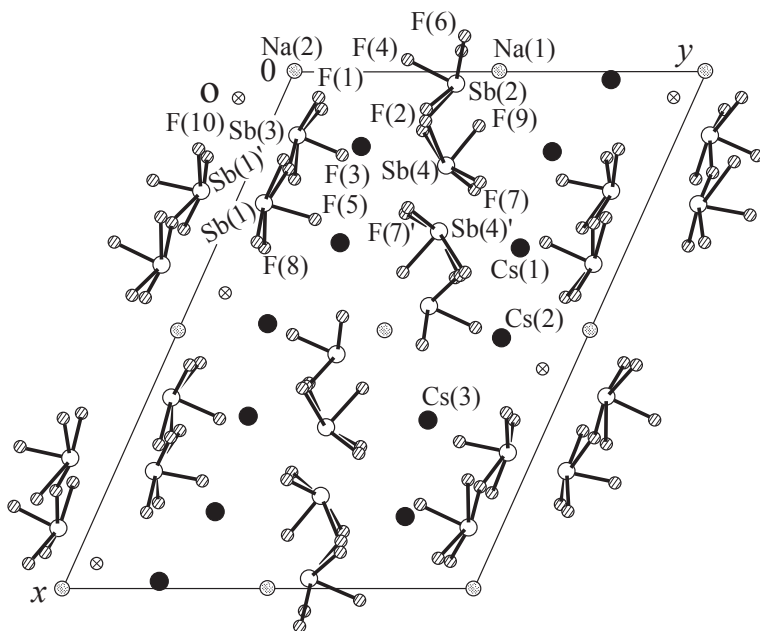


Рис. 14. Проекция структуры $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскость (xy)

Соединение является аналогом CsSbF_4 [146]. Мотивы этих структур похожи между собой. В обеих структурах присутствуют полимерные цепи $[\text{Sb}_2\text{F}_{8n}]^{2n-}$, построенные из полиэдров SbF_5E . Различие между ними состоит в том, что в ромбической структуре CsSbF_4 цепочки попарно группируются вокруг двойных осей симметрии с образованием из атомов сурьмы полиядерных группировок $(\text{Sb}_4)_n$, в которых полиэдры сурьмы имеют вид ψ -тетраэдров, связанных общими ребрами вдоль оси c . В структуре $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ψ -тетраэдры атомов Sb(1) и Sb(3) переходят в плоские ромбы, а атомов Sb(2) и Sb(4) — в полиядерные слои.

2.1.5. Строение пентафторидных комплексных соединений состава M_2SbF_5 , $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Исследование структуры соединений ряда M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ и Tl) [5, 83, 115–117, 153] показало, что все они построены из изолированных анионов SbF_5^{2-} и, за исключением Na_2SbF_5 , изоструктурны (табл. 6). Координационный полиэдр атома сурьмы в этих соединениях представляет собой ψ -октаэдр (рис. 15) SbF_5E . Искажения ψ -октаэдров SbF_5E показаны в табл. 8.

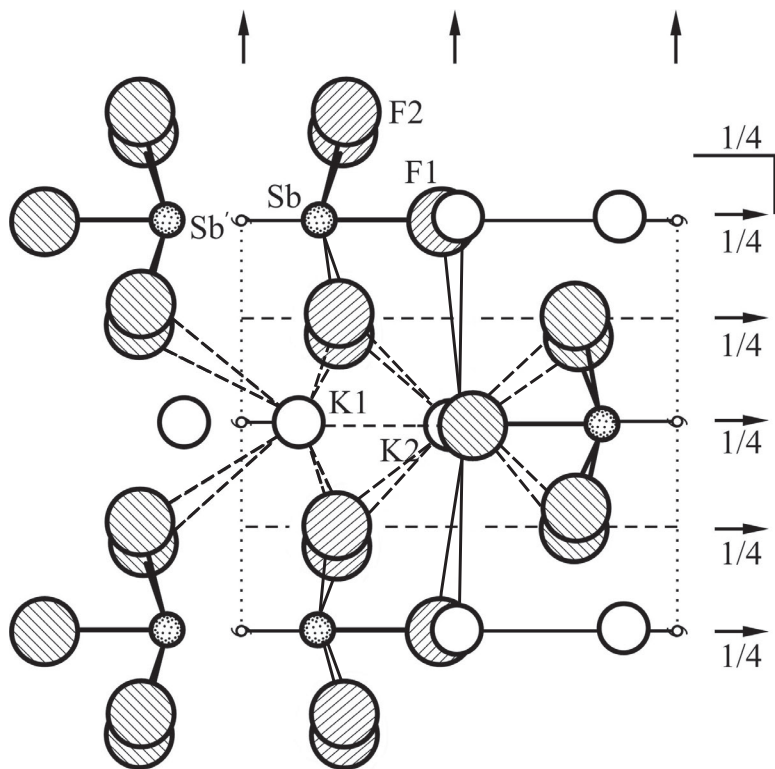


Рис. 15. Фрагмент кристаллической структуры K_2SbF_5

Сравнение рентгенограмм и ИК-спектров поглощения показывает, что все комплексные фториды сурьмы(III) со смешанными катионами $M_{2-x}M'_xSbF_5$, где $M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$ изоструктурны и имеют строение, аналогичное M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$ и Tl) [219].

Кристаллогидраты пентафторидных комплексных соединений Sb(III) со смешанными катионами $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ ($M' = K, Rb$) и $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ изоструктурны [110, 219–221]. Соединения кристаллизуются в ромбической сингонии (табл. 6). Полиэдры атомов сурьмы в структурах $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ [219] представляют собой SbF_5E ψ -октаэдры (табл. 8).

Дегидратация соединений $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ ($M' = K, Rb$) протекает разными способами: $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ теряет воду в две стадии при 100 и 190 °C, а $NaRbSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ — в одну стадию при 120 °C. Безводные соединения $NaM'SbF_5$ ($M' = K, Rb$) не изоструктурны. Безводный $NaKSbF_5$ в отличие от $NaRbSbF_5$ энергично поглощает влагу

воздуха (время поглощения воды исчисляется минутами) и превращается в исходный кристаллогидрат [219]. Рентгенограмма соединения $\beta\text{-K}_2\text{SbF}_5$, полученного дегидратацией $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, протекающей в одну стадию при 120°C , сходна с рентгенограммой NaKSbF_5 [110, 219]. На воздухе $\beta\text{-K}_2\text{SbF}_5$ медленно поглощает пары воды (время поглощения составляет несколько суток) аналогично NaKSbF_5 и превращается в соединение $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [110].

Пентафторидоантимонаты(III) образуют три ряда изоструктурных соединений:

- 1) M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) и $\text{M}_x\text{M}'_{2-x}\text{SbF}_5$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$);
- 2) $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$;
- 3) NaKSbF_5 и $\beta\text{-K}_2\text{SbF}_5$.

Анализ кристаллической структуры исследованных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) указывает на следующие закономерности:

1) полиэдры атомов сурьмы в ближайшем окружении атомами лигандов представляют собой ψ -тетраэдры SbF_3E (SbF_3 , $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, LiSbF_4), ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E и ψ -октаэдры SbF_5E (MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5). Мостиковыми связями $\text{Sb}-\text{F}_{\text{мост}}$ ($2.24\text{--}3.48 \text{ \AA}$) полиэдры атомов сурьмы могут объединяться в шестичленные циклы ($[\text{Sb}_6\text{F}_{21}]^{3-}$), тетрамеры ($[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]^-$ и $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^-$), тримеры ($[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]^-$), димеры ($[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ и $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$), которые в структуре образуют цепи, слои или трехмерные каркасы. Изолированные комплексные анионы $[\text{SbF}_4]^-$ и $[\text{SbF}_5]^{2-}$ обнаружены в соединениях MSbF_4 ($\text{M} = \text{Gly}$ и $\text{A}_{\text{III}}\text{H}$) и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) и $\text{M}_{2-x}\text{M}'_x\text{SbF}_5$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$);

2) длины связей $\text{Sb}-\text{F}$ в ψ -тетраэдрах SbF_3E изменяются в пределах $1.90\text{--}1.98 \text{ \AA}$, а валентные углы от 82.4 до 90.8° . Искажения углов и расстояний в ψ -тригональных бипирамидах SbF_4E находятся в пределах $55\text{--}70^\circ$ ($\text{F}_{\text{экр}}\text{SbF}_{\text{экр}}$), $146\text{--}163^\circ$ ($\text{F}_{\text{акс}}\text{SbF}_{\text{акс}}$), $1.81\text{--}2.02 \text{ \AA}$ ($\text{Sb}-\text{F}_{\text{экр}}$) и $1.96\text{--}2.40 \text{ \AA}$ ($\text{Sb}-\text{F}_{\text{акс}}$). Аксиальные связи сурьмы со фтором длиннее экваториальных на $0.22\text{--}0.49 \text{ \AA}$. В полиэдрах SbF_5E наблюдаются типичные для полиэдров атомов Sb(III) данного типа искажения: расстояния $\text{Sb}-\text{F}_{\text{акс}}$ ($1.85\text{--}2.01 \text{ \AA}$) короче расстояний $\text{Sb}-\text{F}_{\text{экр}}$ ($1.93\text{--}2.59 \text{ \AA}$); атомы сурьмы выходят из экваториальных плоскостей в сторону условно локализованной E -пары на $0.33\text{--}0.46 \text{ \AA}$; углы $\text{F}_{\text{акс}}\text{SbF}_{\text{экр}}$ меньше 90° и составляют $73\text{--}89^\circ$;

3) искажения полиэдров атомов сурьмы в однотипных соединениях зависят от природы внешнесферного катиона: разность (ΔR_1 , \AA) между расстоянием $\text{Sb}-\text{F}$ в правильном полиэдре и кратчайшим расстоянием

Sb–F в данном соединении составляет для MSb_2F_7 0.17–0.71 Å, для $MSbF_4$ 0.13–0.38 Å, для M_2SbF_5 0.09–0.27 Å;

4) число неэквивалентных позиций атомов сурьмы в элементарной ячейке фторидных комплексных соединений сурьмы(III) зависит от состава соединения. Комплексные фториды сурьмы(III) с отношением F : Sb, равным 3.35 (MSb_2F_7), 3.66 ($M_2Sb_3F_{11}$), 3.75 ($M_3Sb_4F_{15}$), как правило, характеризуются неоднородностью в строении элементарной ячейки соединения, содержащей от двух до шести неэквивалентных позиций атомов сурьмы. Однородные структуры имеют, как правило, соединения сурьмы с отношением F : Sb, равным 3.25, 3.33, 4 или 5. В ряду комплексных соединений с однотипными лигандами также проявляется зависимость числа неэквивалентных позиций атомов сурьмы в элементарной ячейке от природы катиона. Наибольшая неоднородность в строении элементарной ячейки обнаружена в структурах $TlSb_2F_7$, $M_3Sb_4F_{15}$ ($M = Cs, NH_4$) и $NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot H_2O$.

2.2. Строение гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III)

При замещении в координационной сфере атома сурьмы атомов фтора другими лигандами строение гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) с одним и тем же катионом изменяется по сравнению с аналогичными по составу фторидными соединениями с однородными лигандами в зависимости от природы лиганда [5]. В этом разделе кратко рассмотрены кристаллические структуры гетеролигандных фторидных комплексных соединений сурьмы(III), на основании анализа которых попытались установить закономерности, приводящие к изменению формы полиэдра атома сурьмы в ближайшем окружении при замене части атомов фтора на другие ацидолиганды. Рентгенографические характеристики гетеролигандных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) приведены в табл. 11–13.

2.2.1. Молекулярные комплексные соединения $SbF_3(Gly)$, $SbF_3(Nic)_2$ и селенатофторид сурьмы(III) $SbF(SeO_4) \cdot H_2O$

Моноклинные кристаллы аддукта фторида сурьмы(III) с глицином $SbF_3 \cdot Gly$ (рис. 16) построены из молекулярных комплексов $[SbF_3(^+NH_3CH_2COO^-)]$, соединенных водородными связями в трехмерный каркас [64]. Атомы сурьмы в структуре окружены тремя атомами фтора (Sb–F 1.920; 1.932 и 2.028 Å) и одним атомом кислорода молекулы глицина (Sb–O 2.240 Å). Координационный полиэдр сурьмы имеет кон-

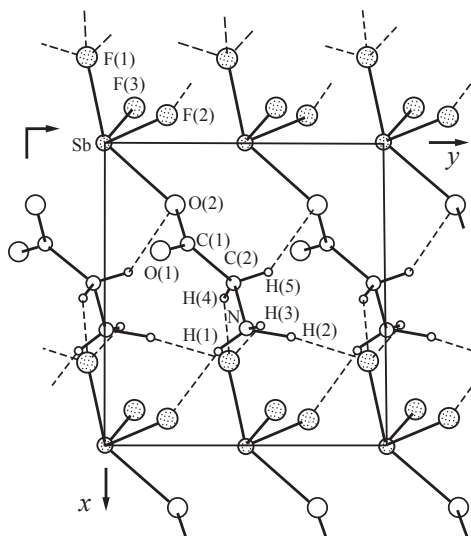


Рис. 16. Проекция кристаллической структуры $\text{SbF}_3(\text{Gly})$ на плоскость $(x0y)$

никотиновой кислоты координированы к атому сурьмы гетероциклическим атомом азота. Полиэдры атомов сурьмы в структуре имеют конфигурацию ψ -квадратной бипирамиды SbX_5E . Два атома F и два цис-расположенных атома N молекул амида никотиновой кислоты образуют экваториальную плоскость бипирамиды, а аксиальные позиции в ней заняты атомом фтора и неподеленной парой электронов E (табл. 11, 13).

Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре $\text{SbF}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет конфигурацию искаженного ψ -октаэдра SbFO_4E (тип SbX_5E) [236] (табл. 13). Со стороны неподеленной пары электронов атом сурьмы образует слабую связь ($\text{Sb} \cdots \text{F}$ 2.792 Å) с атомом фтора соседней группы $\text{SbF}(\text{H}_2\text{O})$, которая дополняет окружение атомов сурьмы до искаженного ψ -одношапочного октаэдра SbF_2O_4E (рис. 17).

2.2.2. Оксофториды $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ и $\text{Sb}_2\text{OF}_4(\text{ur})_2$

Основной структуры кристаллов $\alpha\text{-Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ являются полимерные слои $(\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5)_n$ из четырех разных полиэдров атомов Sb(III) со смешанными лигандами типа SbX_4E [25, 28] (табл. 11, 12). В этом соединении обнаружен новый тип объединения ψ -тригональных бипирамид атомов сурьмы общими ребрами в полимерные ленты (рис. 18), фрагмент которого присутствует в M-SbOF [5].

фигурацию ψ -тригональной бипирамиды SbX_4E (X – лиганд) (табл. 11, 12). Длина связи Sb-O является наименьшей среди найденных в исследованных структурах на основе SbF_3 [5, 31].

Ромбические кристаллы аддукта фторида сурьмы(III) с амидом никотиновой кислоты $\text{SbF}_3(\text{Nic})_2$ построены из молекулярных комплексов $[\text{SbF}_3\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\}_2]$, связанных водородными связями в бесконечные цепочки, ориентированные вдоль оси y кристалла [52]. Молекулы амида

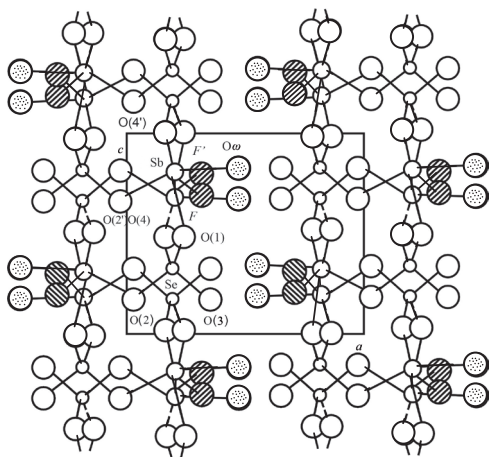


Рис. 17. Проекция структуры $SbF(SeO_4) \cdot H_2O$ на плоскость (xOz)

В отличие от структуры $\alpha-Sb_3O_2F_5$ структура $\beta-Sb_3O_2F_5$ каркасная [28]. Основными структурными единицами являются шесть полиэдров сурьмы трех типов: SbO_3E , SbX_4E , SbX_5E (рис. 19). Анализ известных структур оксофторидов сурьмы(III) [5, 28] показал, что их кристаллические решетки имеют общие структурные элементы — димерные фрагменты. Однако, объединяясь между собой,

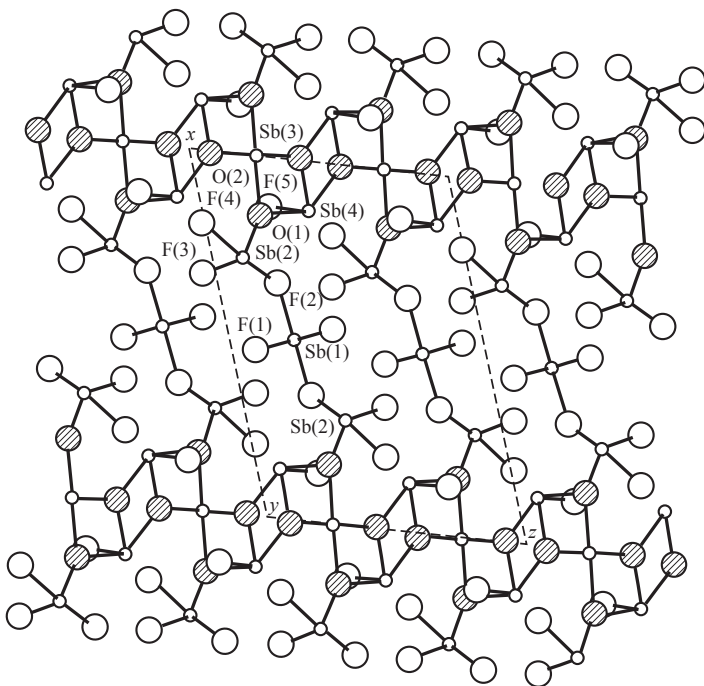


Рис. 18. Строение полимерного слоя в структуре $\alpha-Sb_3O_2F_5$

они образуют разные структурные мотивы: слои (α - $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$), каркас (β - $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$), ленты (L- SbOF) и слои M- SbOF . Кроме того, в кристаллической решетке β - $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ присутствуют новые структурные единицы — полиэдры типа SbO_3E и SbX_3E , ранее не обнаруженные в структурах оксофторидов сурьмы(III).

Строение аддукта оксофторида сурьмы(III) с мочевиной $\text{Sb}_2\text{OF}_4 \cdot 2\text{ur}$ независимо исследовано в [41, 42]. Показано, что в соединении имеются димерные молекулярные комплексы $[\{\text{SbF}_2\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_2\text{O}]$ с двумя

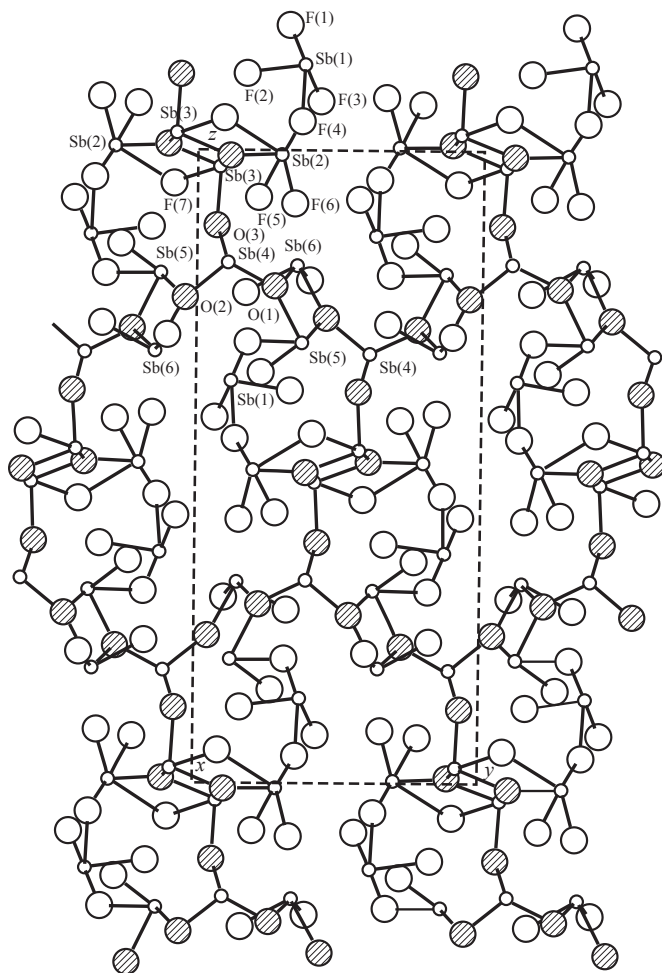


Рис. 19. Проекция кристаллической структуры β - $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ вдоль оси x

неэквивалентными позициями атомов сурьмы, связанные в трехмерный каркас. Координационные полиэдры атомов сурьмы в структуре представляют собой искаженные ψ -тригональные бипирамиды (табл. 12), объединенные мостиковым атомом кислорода в изолированные димеры.

2.3. Гетеролигандные фторсодержащие комплексные соединения $MSb_2F_{7-x}Y_x$

Известны кристаллические структуры гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III): $RbSb_2F_5C_2O_4$, $KSb_2F_7 \cdot nKNO_3$ ($n = 2; 3$). Для соединения $CsSb_2OF_4I$ определены лишь параметры элементарной ячейки (табл. 11). Отношение F : Sb в этих соединениях равно 2, 2.5 и 3.5.

Основу кристаллической структуры $RbSb_2F_5C_2O_4$ (рис. 20) составляют анионные полимерные слои $[Sb_2F_5C_2O_4]_n^{n-}$, содержащие неэквивалентные атомы сурьмы, и катионы Rb^+ [270]. В структуре $RbSb_2F_5C_2O_4$ атомы Sb(1), как и атомы сурьмы в кристалле SbF_3 [5, 11], имеют в ближайшем окружении по три атома фтора, расположенных на расстояниях 1.93–2.01 Å. Во второй координационной сфере атомы Sb(1) имеют контакты с двумя атомами кислорода оксалатогруппы (2.51 и 2.81 Å) и двумя атомами фтора (2.72 и 2.81 Å) соседних полиэдров Sb(2). С учетом длинных связей координационный полиэдр атома Sb(1) представляет собой искаженную ψ -одношапочную пентагональную бипирамиду

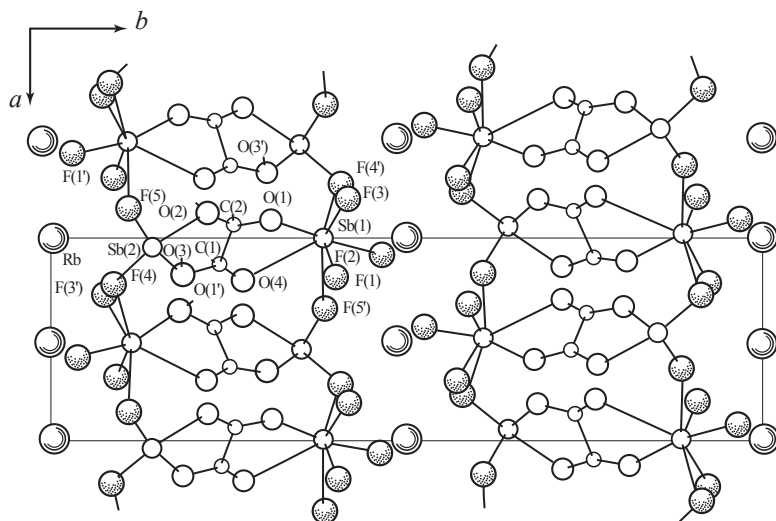


Рис. 20. Проекция структуры $RbSb_2C_2O_4F_5$ на плоскость ab

$\text{Sb}(1)\text{F}_5\text{O}_2E$, аксиальные вершины которой заняты E -парой атома сурьмы и атомом F ($\text{Sb}-\text{F}$ 1.93 Å). Атом сурьмы смещен из экваториальной плоскости бипирамиды в сторону E -пары на 0.28 Å (табл. 13).

Координационный полиэдр атома $\text{Sb}(2)$ представляет собой ψ -тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой расположены атомы фтора и кислорода, а также E -пара атома Sb. Аксиальные вершины заняты атомами F и O (табл. 12).

Основными структурными единицами соединений $\text{KSb}_2\text{F}_7 \cdot n\text{KNO}_3$ ($n = 2; 3$) являются димерные комплексные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ (рис. 21), как и в соединении CsSb_2F_7 [144], катионы K^+ и анионы NO_3^- [5, 247]. Нитратогруппы в исследованных соединениях не входят в координационную сферу атома сурьмы, и, следовательно, соединения представляют

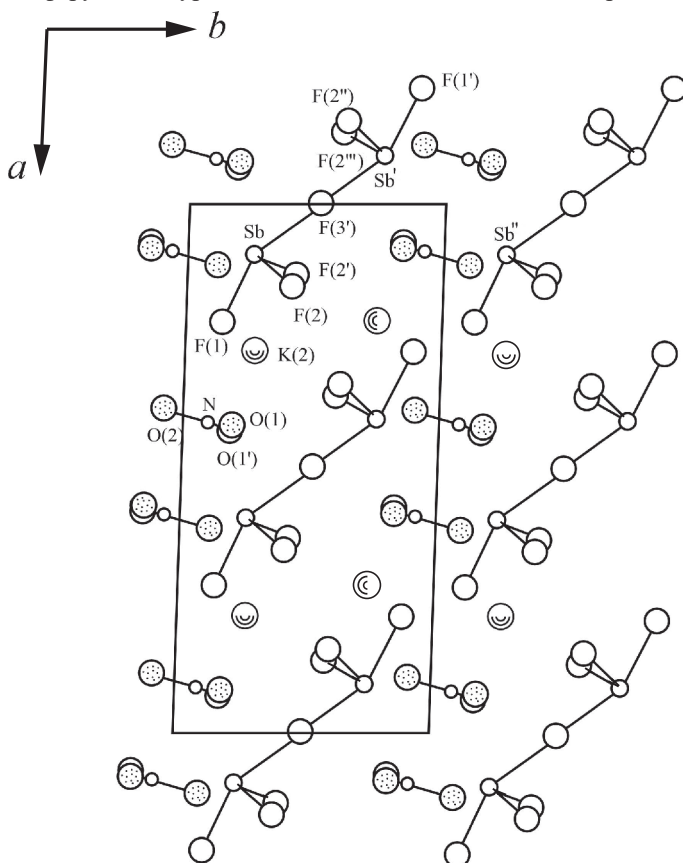


Рис. 21. Проекция структуры $\text{KSb}_2\text{F}_7 \cdot 2\text{KNO}_3$ на плоскость (001)

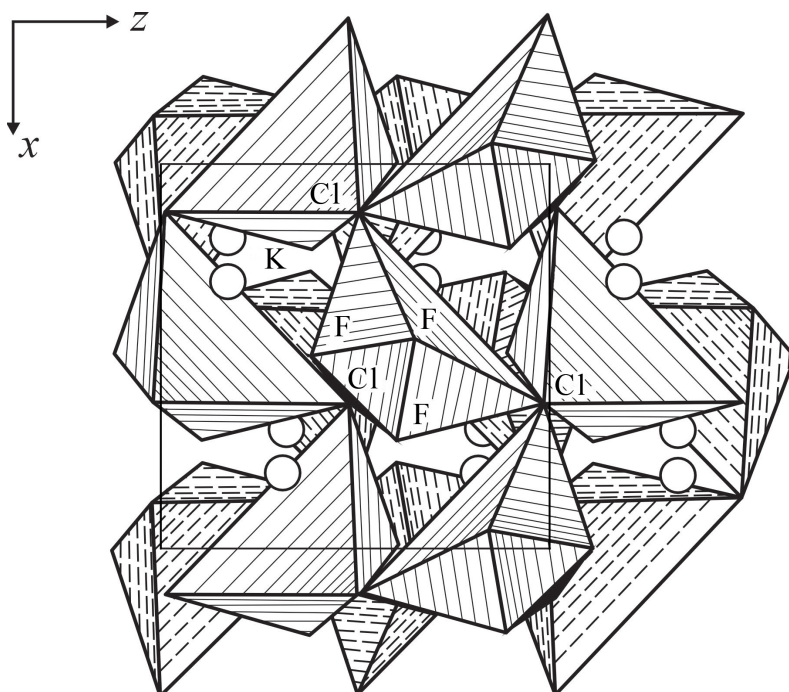


Рис. 22. Проекция структуры $KSbClF_3$ на плоскость (010)

собой двойные соли: $KSb_2F_7 \cdot 2KNO_3$ и $KSb_2F_7 \cdot 3KNO_3$. Полиэдры атомов сурьмы в нитратофторидоантимонатах(III) $KSb_2F_7 \cdot nKNO_3$ ($n = 2; 3$) имеют вид SbF_4E (табл. 12).

2.3.1. Тетралигандные фторидокомплексные соединения $MSbF_{4-x}Y_x$

Тетралигандные фторидокомплексы сурьмы(III) со смешанными лигандами представляют собой наиболее обширную группу гетеролигандных комплексов сурьмы(III), для которых описаны кристаллические структуры. Эти соединения можно сгруппировать в три подгруппы по отношению $F : Sb$, которое равно 3, 2 и 1 : 1:

- 1) комплексные соединения типа $MSbF_3Y$, где $Y = Cl, Br, NO_3$ и H_2PO_4 ;
- 2) комплексные соединения типа $MSbF_2Y_2$, $M_2Sb_2F_6Y_2$ и $M_2Sb_2F_4Y_4$, где $Y = SO_4, C_2O_4, HPO_4$;
- 3) комплексные соединения типа $MSbFY_3$, где $Y = PO_4$.

Особенности кристаллических структур гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) данной группы кратко рассмотрены ниже.

2.3.1.1. Комплексные соединения сурьмы(III) $MSbF_3Y$ ($Y = Cl, Br, NO_3, H_2PO_4$). При замещении атома фтора в $NaSbF_4$ на атом хлора, брома или нитратогруппу [5, 253] из водных растворов кристаллизуются гидратированные соединения $NaSbF_3Y \cdot H_2O$ ($Y = Cl, Br, NO_3$). Эти соединения не являются изоструктурными, но мотивы их структур (в ближайшем окружении атомов сурьмы) сопоставимы между собой. Атомы фтора в соединениях $NaSbF_3Y \cdot H_2O$ являются концевыми. Полиэдры атомов сурьмы в $NaSbF_3Y \cdot H_2O$ ($Y = Cl, Br$) можно описать как SbF_3Y_2E (табл. 13), а в $NaSbF_3NO_3 \cdot H_2O$ — как SbF_3OE (табл. 12). За счет мостиковых ацидолигандов (Cl, Br или NO_3) полиэдры атомов сурьмы образуют слои, связанные между собой системой водородных связей.

Соединения состава $MSbF_3Cl$ ($M = K, Rb, NH_4$) кристаллизуются в ромбической сингонии и образуют изоструктурный ряд. Исследование структуры $KSbF_3Cl$ [248] показало, что замена атома фтора в $KSbF_4$ на атом хлора приводит к полной перестройке структуры. Структура $KSbF_3Cl$ построена из гофрированных анионных слоев $[SbF_3Cl]_n^-$, между которыми расположены катионы калия (рис. 22). Полиэдры атомов сурьмы представляют собой ψ -одношапочные октаэдры SbF_3Cl_3E (табл. 13), имеющие цис-строение.

Изменение кристаллической структуры также имеет место и при переходе от $CsSbF_4$ к $CsSbF_3Cl$. Основу кристаллической структуры $CsSbF_3Cl$ составляют слои из изолированных четырехъядерных анионных комплексов $[SbF_3Cl]_n^-$ [249], построенных из четырех одинаковых искаженных полиэдров сурьмы SbF_3Cl_2E (табл. 13), связанных общими вершинами — мостиковыми атомами фтора.

В $RbSbF_3Br$ [5] в ближайшем окружении атомов сурьмы можно выделить полиэдры в виде SbF_3Br_2E (табл. 13), которые связаны общими ребрами в димеры $Sb_2F_6Br_4$, объединенные в колонны, внутрь которых направлены E -пары электронов.

Соединение $CsSbF_3(H_2PO_4)$ имеет слоистую структуру [293], представленную на рис. 23. Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_3OE (табл. 12).

Анализ кристаллических структур соединений $MSbF_3Y$ ($Y = Cl, Br, NO_3$ и H_2PO_4) показал, что полиэдры атомов сурьмы первой координационной сферы представляют собой или ψ -тригональную бипирамиду SbF_3YE ($NaSbF_3Y \cdot H_2O$, где $Y = Cl, Br, NO_3$, и $CsSbF_3(H_2PO_4)$), или ψ -октаэдры SbF_3Y_2E ($CsSbF_3Cl$ и $RbSbF_3Br$) и SbF_3Y_3E ($KSbF_3Cl$). Атомы фтора являются концевыми, а ацидолиганды — мостиковыми, с помощью которых полиэдры атомов сурьмы объединяются в разные анионные

формирования: слои $[\text{SbF}_3\text{Y}]_n^{n-}$, димеры $\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Br}_2^{2-}$ и четырехъядерные комплексы $[\text{Sb}_4\text{F}_{12}\text{Cl}_4]^{4-}$, между которыми расположены катионы.

2.3.1.2. Комплексные соединения сурьмы(III) $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Y}_2$, MSbF_2Y_2 и $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_4\text{Y}_4$ ($\text{Y} = \text{SO}_4, \text{C}_2\text{O}_4, \text{HPO}_4$). Рентгенографическое исследование соединений типа $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Y}_2$ выявило два изотипных ряда — $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{XO}_4)$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [287] и $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) [275]. Кристаллические структуры определены для $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [275] и $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{C}_2\text{O}_4$ [5].

Основу кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляют полимерные комплексные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4]_n^{2n-}$, катионы Rb^+ и молекулы

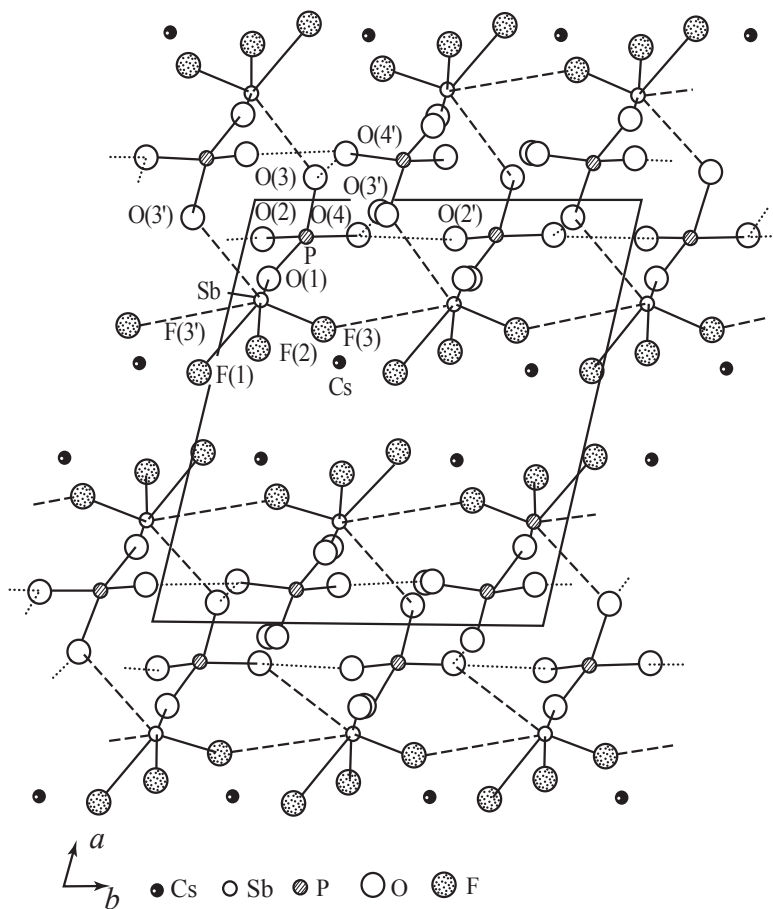


Рис. 23. Проекция структуры $\text{CsSbF}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ на плоскость ab

кристаллизационной H_2O (рис. 24). В структуре $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ группы SbF_3 индивидуализированы ($\text{Sb}-\text{F}$ 1.91; 1.95 и 1.96 Å). Однако, если в структуре фторида сурьмы(III) [5] молекулы SbF_3 объединяются атомами фтора в трехмерный каркас ($\text{Sb} \cdots \text{F}$ 2.61 Å), то в структуре $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ группы SbF_3 посредством длинных связей ($\text{Sb}-\text{F}$ 2.80 Å) объединяются в бесконечные цепи, выходящие вокруг винтовых осей четвертого порядка, которые группами SO_4 сшиваются в трехмерную сетку. Молекулы H_2O в структуре $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно удалены от атомов сурьмы (минимальное расстояние $\text{Sb}-\text{O}$ равно 4.36 Å). Наличие в структуре расстояний $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{O}(\text{SO}_4)$ 2.87 Å позволяет предположить существование слабых водородных связей между атомами кислорода молекул воды и атомами кислорода сульфатогруппы.

В соединении $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{C}_2\text{O}_4$ [5] две неэквивалентные группы SbF_3 ($\text{Sb}-\text{F}$ 1.91–1.97 Å) связаны оксалатогруппой в анионы $[\text{F}_3\text{SbO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OSbF}_3]^{2-}$, которые образуют слои.

Известны три кристаллические структуры ацидодифторидоантимонатов(III) типа MSbF_2Y_2 : $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ [273], $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ [290]

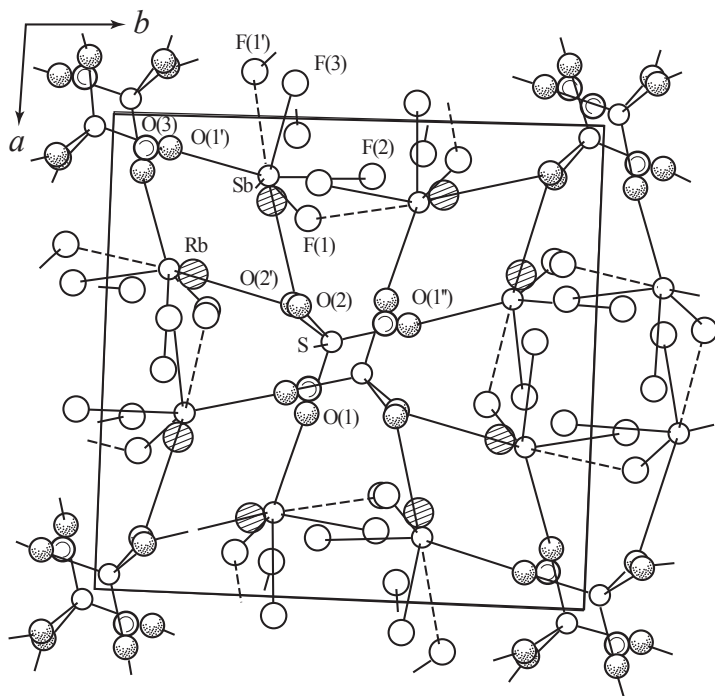


Рис. 24. Проекция структуры $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскость ab

и $\text{KSbF}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [289]. В ближайшее окружение атома сурьмы в структуре $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ входят два атома фтора. Фрагменты SbF_2 связаны с тетраэдрами SO_4 в цепочки $(\text{SO}_4-\text{SbF}_2)_n^{n-}$, которые соединяются более длинными связями $\text{Sb} \cdots \text{O}$ в слои. Полиэдр атома сурьмы в $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ можно представить в виде искаженного ψ -октаэдра SbF_2O_3E (табл. 13).

В структуре $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ группы SbF_2 связаны с тремя мостиковыми атомами кислорода различных HPO_4^{2-} -ионов [290]. Две сравнительно короткие связи $\text{Sb}-\text{O}$ (2.144 и 2.169 Å) объединяют SbF_2 -группы в цепи, вытянутые вдоль оси c кристалла. Посредством мостиковых атомов кислорода другой HPO_4 -группы ($\text{Sb}-\text{O}$ 2.501 Å) цепи связаны в слои, параллельные плоскости (ac). Атом сурьмы имеет конфигурацию ψ -октаэдра SbF_2O_3E (табл. 13), как и в структуре $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$. Соединение $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ изоструктурно ацидодифторидоантимонатам(III) $\text{MSbF}_2(\text{HASO}_4)$, где $M = \text{K}, \text{NH}_4$ [289].

Цитратофторидные комплексные соединения сурьмы(III) $\text{MSbF}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) описаны в [288]. По данным рентгеноструктурного исследования [289] соединения $\text{MSbF}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) изоструктурны. Кристаллическая структура $\text{KSbF}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [289] образована из катионов K^+ , комплексных анионов $[\text{SbF}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]^-$ и молекул H_2O . Посредством мостикового атома O ($\text{Sb} \cdots \text{O}$ 3.218 Å) анионные комплексы объединяются в димеры. В отличие от структуры комплексных соединений $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ и $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ в структуре $\text{KSbF}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ атом Sb имеет конфигурацию искаженной ψ -тригональной бипирамиды SbF_2Y_2E (AX_4E — по Гиллеспи [300]), параметры которой приведены в табл. 12.

Из соединений типа $M_2\text{Sb}_2\text{F}_4\text{Y}_4$ известна кристаллическая структура одного комплексного соединения $\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [271]. В структуре $\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеются два кристаллографически независимых атома сурьмы. Полиэдр атома $\text{Sb}(1)$ представляет собой искаженную ψ -одношاپочную пентагональную бипирамиду $\text{Sb}(1)\text{F}_3\text{O}_4E$. Полиэдром атомов $\text{Sb}(2)$ является ψ -одношاپочный октаэдр $\text{Sb}(2)\text{F}_2\text{O}_4E$ (табл. 13).

2.3.1.3. Комплексные соединения сурьмы(III) MSbFPO_4 . В [292] исследованы кристаллические структуры соединений $\text{NaSbFPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{SbFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полиэдры атомов сурьмы в этих соединениях описаны как ψ -октаэдры SbFO_4E (табл. 13), в которых атом фтора расположен в аксиальной вершине.

2.4. Тридекалигандные фторидокомплексные соединения

$M_4Sb_3F_{13-x}Y_x$ ($Y = Cl$)

Исследование кристаллической структуры $K_4Sb_3F_7Cl_6$ [243] показало, что это соединение имеет три неэквивалентные позиции атомов сурьмы в элементарной ячейке (рис. 25). Координационными полиэдрами атомов Sb(1) и Sb(3) являются ψ -тригональные бипирамиды SbF_3ClE (табл. 12), а Sb(2) — ψ -октаэдр $SbFCl_4E$ (табл. 13).

2.5. Ноналигандные фторидокомплексные соединения

$M_3Sb_2F_{9-x}Y_x$ ($Y = NO_3, SO_4$)

Известны кристаллические структуры двух гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III), относящихся к данному типу: $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ [263] и $(NH_4)_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ [277]. Полиэдры атомов сурьмы в структуре $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$, представляющие собой искаженные ψ -одношапочные октаэдры SbF_3O_3E (табл. 13), объединенные с помощью NO_3 -групп в зигзагообразные ленты $[Sb_2F_6(NO_3)_3]_n^{3n-}$ (рис. 26).

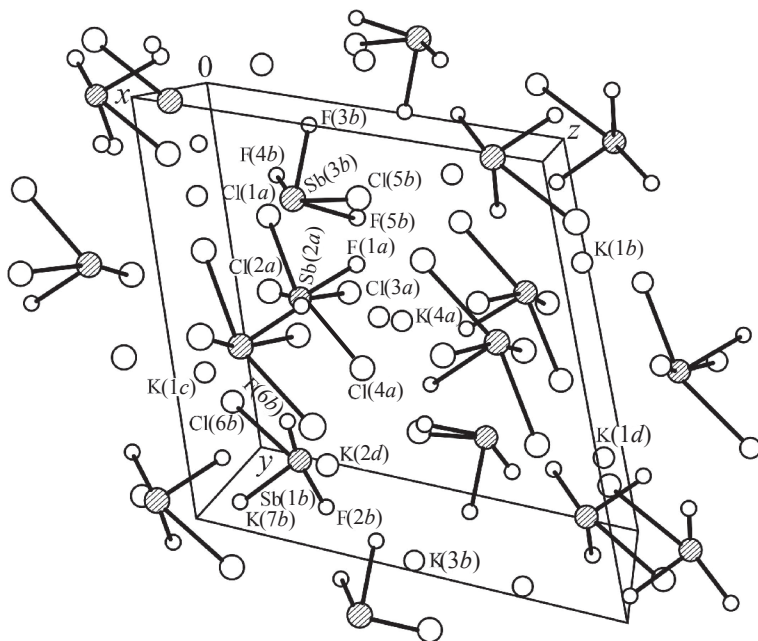


Рис. 25. Проекция структуры $K_4Sb_3F_7Cl_6$ на плоскость (yz)

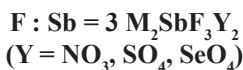
Основу кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$ при комнатной температуре (рис. 27) и при 120°C составляют анионные колонки $[\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3]^{6-}$, вытянутые вдоль оси c , и катионы NH_4^+ [277]. Группы NH_4^+ в структуре не образуют прочных Н-связей. Координационными полиэдрами шести кристаллографически независимых атомов сурьмы являются ψ -одношапочные октаэдры двух типов: SbF_4O_2E и SbF_3O_3E (табл. 13). Неподделенная электронная пара атомов $\text{Sb}(1)$, $\text{Sb}(2)$ и $\text{Sb}(3)$ направлена в сторону оси 3, а атомов Sb_4 , Sb_5 и Sb_6 — строго по оси симметрии. В каждом Sb -полиэдре имеются три короткие связи $\text{Sb}-\text{F}$ (1.90–1.99 Å) и три длинные связи $\text{Sb}-\text{O}(\text{F})$ (2.45–2.91 Å).

Кроме указанных соединений обнаружены примеры ноналигандных фторидокомплексных соединений сурьмы(III), которые входят в состав двойных солей $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Cl}_3 \cdot \text{Rb}_3\text{SbCl}_6$ и $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{RbNO}_3$, имеющих формальные формулы пенталигандных соединений $\text{Rb}_2\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ и $\text{Rb}_2\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2$. Их структуры рассмотрены ниже.

2.6. Пенталигандные фторидокомплексные соединения $\text{M}_2\text{SbF}_{5-x}\text{Y}_x$

По отношению $\text{F} : \text{Sb}$ структуры пенталигандных комплексных соединений сурьмы(III) подразделяются на три подгруппы.

2.6.1. Соединения с отношением



Основу кристаллической структуры комплексного соединения $\text{Rb}_2\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2$ образуют чередующиеся $\text{Sb}(1)$ - и $\text{Sb}(2)$ -полиэдры, объединенные мостиковыми NO_3 -группа-

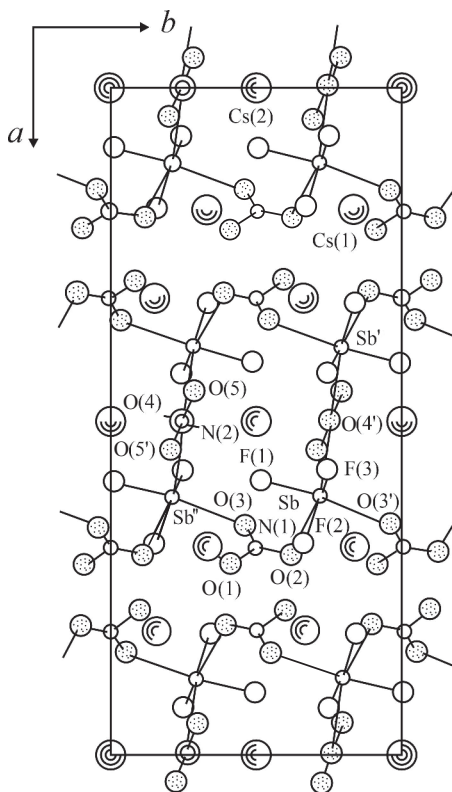


Рис. 26. Проекция структуры $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{NO}_3)_3$ на плоскость ab

ми [5, 247]. Соединение представляет собой двойную соль состава $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{RbNO}_3$. Координационными полиэдрами атомов $\text{Sb}(1)$ и $\text{Sb}(2)$ являются соответственно искаженные ψ -октаэдр SbF_3O_2E и ψ -одношапочный октаэдр SbF_3O_3E (табл. 13).

Описаны кристаллические структуры соединений $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4$ [5, 247] и CN_3H_6 [276]). Полиэдрами атомов сурьмы в структуре $\text{Na}_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ являются искаженные ψ -одношапочные октаэдры SbF_3O_2E (табл. 13), связанные в слои. Слои имеют сэндвич-структуру: их внутренний слой заполнен SbF_3 -группами, объединенными в цепи, а снаружи расположены бидентатные мостиковые SO_4 -группы, связывающие цепи в слои. Соединения $\text{Na}_2\text{SbF}_3\text{XO}_4$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) изотипны [287].

Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ также построена из сэндвичевых слоев $[\text{SbF}_3\text{SO}_4]_n^{2n-}$, но, в отличие от предыдущего, внутренний слой заполнен тридентатными мостиковыми сульфатогруппами, а во внешних слоях расположены SbF_3 -группы, объединенные SO_4 -группами внутреннего слоя [5, 247]. Координационным полиэдром атома сурьмы в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ является искаженный ψ -одношапочный октаэдр SbF_3O_3E (табл. 13).

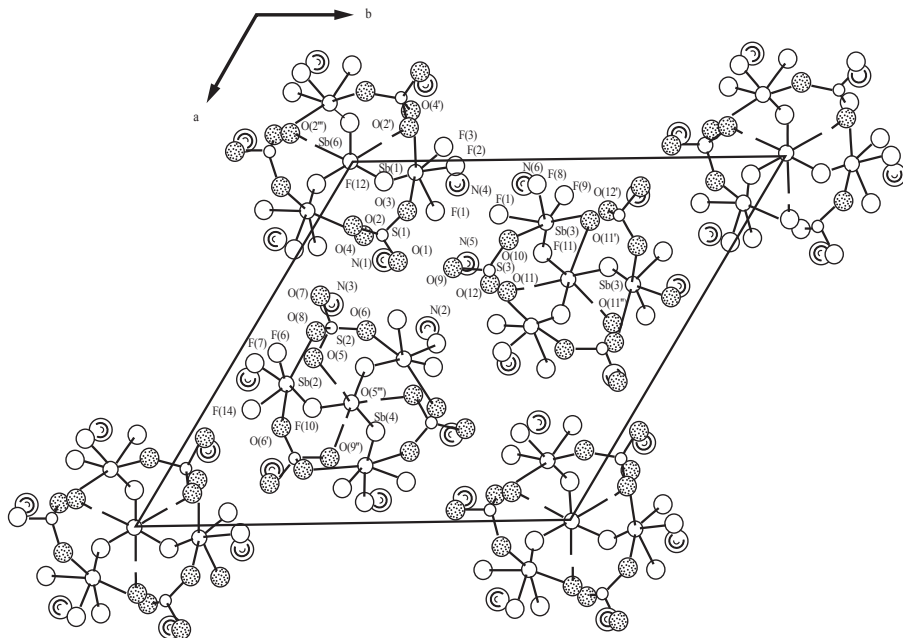


Рис. 27. Проекция структуры $(\text{NH}_4)_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$

Кристаллическая структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ [276] образована из комплексных анионов $[\text{SbF}_3\text{SO}_4]^{2-}$ и катионов CN_3H_6^+ , которые водородными связями объединяют анионы в трехмерный каркас. Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_3OE (табл. 12).

2.6.2. Соединения с отношением $\text{F} : \text{Sb} = 2$ $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Y}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{Y} = \text{Cl}$)

В структуре $\text{K}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ атомы сурьмы находятся в эквивалентных позициях [242]. Анионные цепочки $[\text{SbF}_2\text{Cl}_3]^{2n-}$, составляющие основу структуры этого соединения наряду с катионами K^+ , построены из искаженных ψ -одношапочных октаэдров $\text{SbF}_2\text{Cl}_4\text{E}$ (табл. 13), которые связаны между собой общими вершинами — асимметричными мостиковыми связями $\text{Sb} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Sb}$ (2.891 и 3.287 Å). Мотив кристаллической структуры $\text{K}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ показан на рис. 28.

В элементарных ячейках изоструктурных соединений $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) атомы сурьмы занимают две неэквивалентные позиции [5, 247]. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ представляет собой двойную соль $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Cl}_3 \cdot \text{Rb}_3\text{SbCl}_6$. Координационными полиэдрами

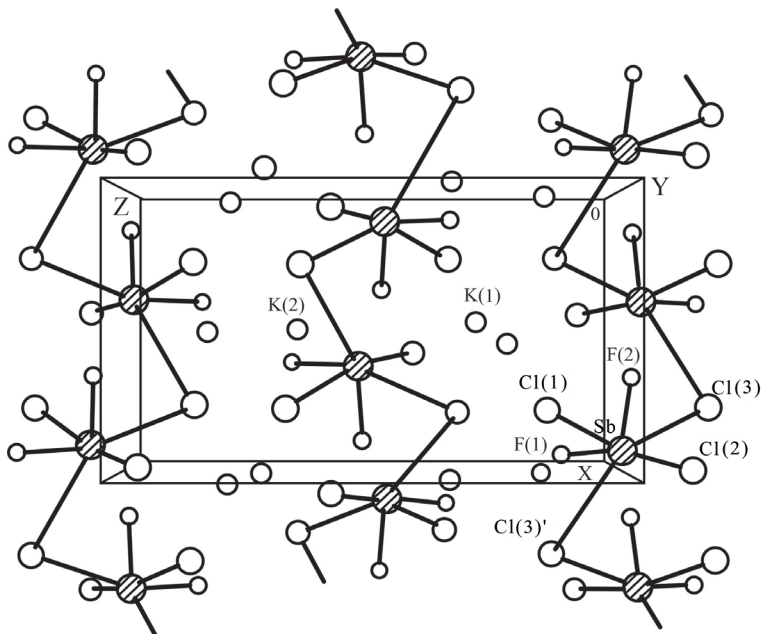


Рис. 28. Проекция структуры $\text{K}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ на плоскость xz

атомов Sb(1) в структуре $\text{Rb}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ являются искаженные ψ -одношапочные октаэдры $[\text{SbF}_3\text{Cl}_3E]$, объединенные между собой общим ребром $\text{Cl}(1)\text{--Cl}(1')$ и общей вершиной $\text{Cl}(2)$ в полимерные зигзагообразные цепочки $[\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Cl}_3]_n^{3n-}$. Полиэдры атомов Sb(2) представляют собой дискретные, практически правильные ψ -одношапочные октаэдры $[\text{SbCl}_6E]$ (табл. 13).

В структуре $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ атомы сурьмы также занимают два кристаллографически независимых положения, но их координационные полиэдры имеют иное строение [5, 247]. Структура этого комплексного соединения (рис. 29) построена из анионных зигзагообразных цепей $[\text{Sb}(1)\text{F}_2\text{Cl}_3]^{2n-}$ и $[\text{Sb}(2)\text{F}_2\text{Cl}_3]^{2n-}$, образованных из искаженных ψ -одношапочных октаэдров SbF_2Cl_4E (табл. 13) с асимметричными мостиковыми связями Sb--Cl--Sb (2.94 и 3.12 Å в одной цепи и 2.91 и 3.33 Å в другой цепи).

2.6.3. Соединения с отношением $F : \text{Sb} = 2 M_4\text{Sb}_2\text{F}_4\text{Y}_6$ ($Y = \text{C}_2\text{O}_4$)

Исследована кристаллическая структура комплексного соединения триоксалотетрафторидодиантимоната(III) аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [272], основу которой составляют дискретные димерные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, катионы NH_4^+ и молекулы кристаллизационной воды. Координационным полиэдром атома сурьмы в структуре соединения является ψ -одношапочный октаэдр SbF_2O_4E (табл. 13).

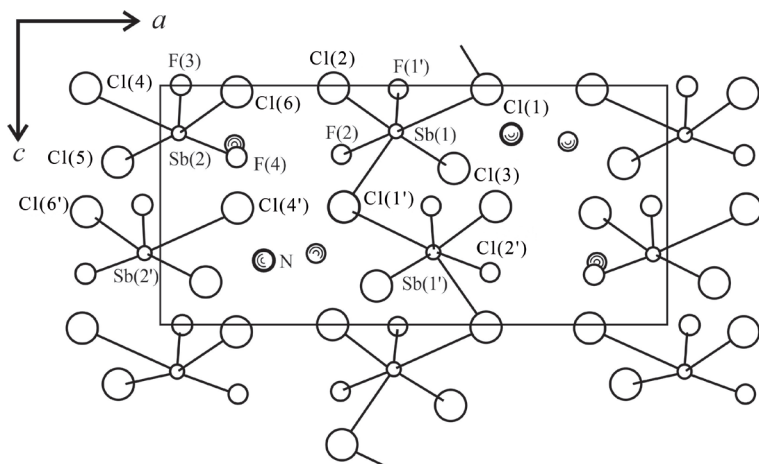


Рис. 29. Проекция структуры $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$

2.7. Гексалигандные фторсодержащие комплексные соединения $M_3SbF_{6-x}Y_x$ ($Y = NO_3$)

Структуры соединений этого типа изучены мало. В [5, 247] описана кристаллическая структура $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$. Основу структуры $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$ составляют островные комплексные анионы $[SbF_3(NO_3)_3]^{3-}$, соединенные H-связями, образованные с участием катионов NH_4^+ в трехмерную сетку (рис. 30). Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре представляет собой ψ -одношапочный октаэдр SbF_3O_3E (табл. 13).

Таким образом, выполненные структурные исследования гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III)

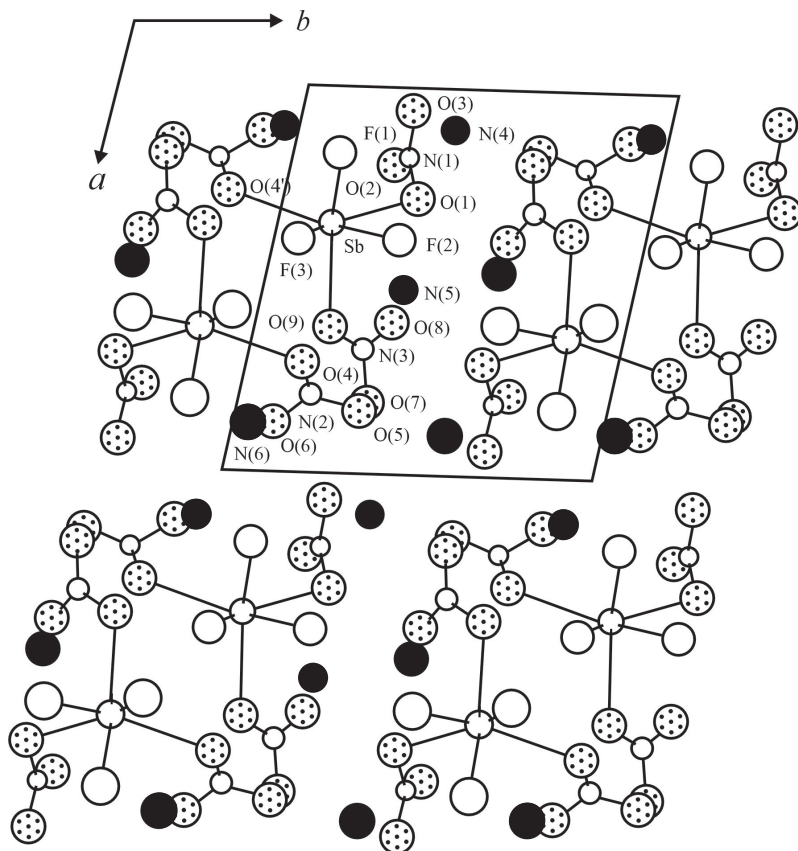


Рис. 30. Проекция структуры $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$ на плоскость (001)

выявили следующие закономерности в изменениях длин связей и валентных углов атомов сурьмы с окружающими лигандами:

1) в кристаллических структурах гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III), как и во фторидных соединениях сурьмы(III) с однородными лигандами, содержатся следующие типы полиэдров атомов сурьмы: ψ -тетраэдры SbF_3E (SbF_3 , SbF_3L , $M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_4$, $M_3SbF_3(NO_3)_3$), ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E ($KSb_2F_7 \cdot nKNO_3$), а также смешаннолигандные ψ -тригональные бипирамиды $SbF_{4-x}Y_xE$ ($Y = O, Cl$; табл. 12), ψ -моношапочные октаэдры SbF_2O_4E , ψ -моношапочные пентагональные бипирамиды SbF_3O_4E (табл. 13), ψ -октаэдры $SbF_{5-x}Y_xE$ ($Y = O, Cl, Br, N$) и не имеющие аналогов для фторидоантимонатов(III) ψ -пентагональные бипирамиды $SbF_{6-x}Y_xE$ ($Y = O, Cl$; табл. 13). В структурах гетеролигандных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) атомы фтора, как правило, являются концевыми лигандами, а мостиковые связи образуют атомы остальных лигандов. Полиэдры атомов сурьмы в структурах объединяются в димеры или образуют цепи, слои, полимерные ленты, колонки и трехмерные сетки;

2) диапазон изменений длин связей $Sb-F$ (1.90–2.08 Å) и валентных углов (80.4–95°) в SbF_3 -группах больше, чем в гомолигандных фторидоантимонатах(III) (см. раздел 3.1). По сравнению с фторидными ψ -тригональными бипирамидами SbF_4E в смешаннолигандных ψ -тригональных бипирамидах $SbF_{4-x}Y_xE$ экваториальные углы, как правило, несколько шире (79.7–98.4°), а аксиальные (123.7–160.0°) — уже. Длина связи $Sb-F_{акс}$, составляющая 1.93–2.39 Å, больше $Sb-F_{экв}$ (1.90–1.97 Å), что характерно для данного типа полиэдров независимо от состава лигандов в первой координационной сфере центрального атома. Атомы сурьмы в искаженных полиэдрах $SbF_{5-x}Y_xE$ так же, как и в SbF_5E , выходят из экваториальной плоскости в сторону E -пары на 0.35–0.47 Å. Полиэдры $SbF_{6-x}Y_xE$ значительно искажены за счет образования сравнительно коротких связей $Sb-F$ (1.90–1.98 Å) и более длинных связей $Sb-F$ (2.81–2.90 Å) или $Sb-Y$ ($Y = Cl$ 2.54–3.17 Å; $Y = O$ 2.45–2.75 Å). Углы $F(Y)_{акс}-Sb-(Y)_{экв}$ изменяются в более широких пределах (от 75.2 до 91°), чем в полиэдрах типа SbF_5E ;

3) искажения полиэдров сурьмы в однотипных соединениях зависят как от природы катиона, так и от природы ацидолигандов. Так, разность расстояний (ΔR_1) $Sb-F(Y)$ в правильном октаэдре и с кратчайшим расстоянием в $M_2SbF_2Cl_3$ ($M = K, Rb, NH_4$) составляет 0.04–1.41 Å;

4) число неэквивалентных позиций атомов сурьмы в элементарной ячейке гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) зависит от состава комплекса. Среди гетеролигандных фторсодержащих

соединений Sb(III) встречается меньше комплексов с неэквивалентными атомами сурьмы в элементарной ячейке по сравнению с комплексными соединениями Sb(III) с однородными лигандами. Такие элементарные ячейки содержат обычно два вида атомов сурьмы. Наибольшей неоднородностью характеризуются структуры $K_4Sb_3F_7Cl_6$ (3 неэквивалентных атома Sb в элементарной ячейке), $\alpha-Sb_3O_2F_5$ (4 типа Sb), $\beta-Sb_3O_2F_5$ (6 позиций атомов Sb) и $(NH_4)_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ (6 типов Sb);

5) в отличие от комплексных соединений сурьмы(III) с однородными лигандами в семействе гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) обнаружены четыре двойные соли состава $KSb_2F_7 \cdot nKNO_3$ ($n = 2; 3$), $Rb_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot Rb_3SbCl_6$ и $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$.

2.8. Сравнительный анализ кристаллических структур фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III)

При изучении комплексных соединений неперегородных элементов одной из наиболее часто обсуждаемых проблем является вопрос о стереохимическом эффекте неподеленной пары электронов (E) и ее влиянии на состав, строение и свойства соединений p -элементов [5, 9, 22, 107, 247, 300, 305–314]. Возможны два крайних случая: E -пара занимает позицию в координационном полиэдре центрального атома или полностью делокализована, — между которыми существует непрерывный ряд промежуточных вариантов.

Для обсуждения влияния природы лигандов, окружающих центральный атом, на некоторые характеристики комплексных соединений Sb(III) (структуру и ЯКР-спектры), в Институте химии ДВО РАН синтезирован по известным в литературе методикам и исследован ряд комплексных гомолигандных (хлоридных, бромидных и иодидных) соединений сурьмы(III), составы которых приведены в табл. 14.

Для кристаллических структур неполновалентных p -элементов в различных соединениях, как видно из табл. 7–10, 12–14 и литературных данных [5, 308, 311, 312], является типичной неравноценность расстояний от центрального атома до лигандов. Как правило, по одну сторону от атома p -элемента на коротких расстояниях располагаются от трех до шести лигандов (сфера I, согласно [5]), а по другую — неподеленная электронная пара, в область которой за счет «полимеризации» первичных структурных единиц расположены дополнительные слабые связи в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (сфера II [5]). По этой причине координационные полиэдры рассматриваемых структур всегда искажены за счет стереоэффекта E -пары, занимающей

в координационной сфере такое же место, как и лиганд. С уменьшением электроотрицательности и увеличением числа лигандов, приходящихся на один атом комплексообразователя, сокращается разница в расстояниях, принадлежащих первой и второй координационным сферам, при этом координационный многогранник р-элемента стремится принять форму правильного октаэдра. Такая закономерность проявляется, согласно [5, 306, 308], для соединений Sb(III) и Bi(III). Полученные в результате исследований структурные данные (разделы 2.1, 2.2) находятся в согласии с этой закономерностью.

В работе А.Б. Илюхина [314] приведены гистограммы длин связей металл — кислород для неполновалентных соединений Sb и Bi, демонстрирующие, что для атома сурьмы(III) характерна стереохимическая активность *E*-пары, а для атома Bi(III) — частичная активность. На гистограмме длин связей соединений Sb(III) наблюдается глобальный максимум, который соответствует длинам связей в первой координационной сфере, и локальный максимум, отвечающий за дополнительные контакты с удаленными атомами кислорода. Поскольку интервал расстояний 2.5–2.7 Å заселен мало, то величину 2.6 Å предлагается считать граничной для разделения первой и второй координационных сфер атома сурьмы(III) с атомами кислорода. В случае атома Bi(III) получена иная картина в распределении длин связей Bi–O, которая не позволяет четко разграничить первую и вторую координационные сферы атома. В отличие от атомов сурьмы и висмута атом In(III) не имеет *E*-пары. Анализ гистограмм длин связей In(III)–O показывает, что, несмотря на разные КЧ атома индия(III) (6, 7 и 8) с атомами кислорода, максимум один, а интервал длин связей узок. Поэтому автор [314] заключает, что в случае стереохимически активной или полностью делокализованной *E*-пары интервал длин связей должен быть узок (как в случае полновалентных металлов), а для промежуточных случаев — широк и может наблюдаться несколько групп длин связей.

Согласно данным табл. 6, 11 и 14, кристаллы исследованных фторсодержащих соединений Sb(III), в сравнении с другими по составу комплексами Sb(III) и Bi(III) [315–319], как правило, относятся к ромбической или моноклинной сингонии. Небольшие группы соединений составляют кристаллы гексагональной, тетрагональной и триклинной симметрии; кристаллы кубической сингонии обнаружены только для LiSbF_4 [79].

Типы кристаллических структур в изученных фторидных комплексных соединениях Sb(III) также взаимосвязаны с электронным строением центрального иона и соотношением $M : X$ (X — ацидолиганд)

и изменяются от полимерных трехмерных структур к слоистым, цепочечным и далее к структурам с тетрамерными, димерными и мономерными комплексными анионами. Полученные данные и анализ литературы позволяют систематизировать составы фторидных и гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III) по их принадлежности к определенному структурному типу (табл. 15, 16). В табл. 17 приведены сведения об изоструктурных рядах, обнаруженных среди комплексных галогенсодержащих соединений Sb(III) и Bi(III).

Оценка степени стереохимической активности E -пары, основанная на анализе расстояний длин связей центрального атома с окружающими лигандами, предложена в [308] на примере соединений As(III), Sb(III) и Bi(III) по величине ΔR_1 , равной разности между расстоянием M–X в правильном полиэдре и с кратчайшим расстоянием в данном соединении. Чем больше эта разность, тем большей стереохимической активностью обладает E -пара, поскольку величина ΔR_1 , по мнению авторов [308], отражает степень локализации E -пары в валентной оболочке: она равна нулю в правильных полиэдрах и достигает максимума в искаженных конфигурациях. В табл. 15, 16 приведены значения величины ΔR_1 для комплексных соединений сурьмы(III) и висмута(III), рассчитанные по данным табл. 7–10, 12–14, которые, согласно [308], указывают на стереохимическую активность E -пары, поскольку значения ΔR_1 во всех соединениях сурьмы(III) больше нуля. Диапазон изменений ΔR_1 находится в пределах от 0.04 Å (для полиэдра Sb(2) в структуре $Rb_2SbF_2Cl_3$) до 1.41 Å (для полиэдра Sb(2) в структуре $(NH_4)_2SbF_2Cl_3$).

Наличие стереохимически активных E -пар в комплексных соединениях Sb(III) с однородными лигандами, наряду с комплексными соединениями Sb(III) с разнородными лигандами, способствует образованию анизотропных кристаллических структур, в которых составляющие их атомы могут сдвигаться под действием внешних воздействий, например температуры или давления, и поэтому такие соединения являются перспективными объектами для поиска фазовых превращений. В окрестности фазового перехода кристаллическая решетка становится лабильной, свойства кристаллов — нелинейными, и возникают аномалии большинства их физических свойств, что открывает возможности для практического использования таких материалов [320–324].

В табл. 15 приведены известные сведения о фазовых переходах, обнаруженных во фторидных комплексных соединениях сурьмы(III) при исследовании диэлектрической проницаемости, электропроводности, скорости и поглощения ультразвуковых волн и теплоемкости. Для соединений M_2SbF_5 ($M = K, NH_4$) и $CN_3H_6SbF_4$ [115–117, 153, 180]

определены структуры до и после ФП с целью установления структурных изменений и вызывающих их причин.

В кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$, $\text{CN}_3\text{H}_6\text{SbF}_4$ и TlSb_2F_7 обнаружена значительная низкотемпературная ионная проводимость, обусловленная разупорядочением структурных элементов [12, 102, 166, 173, 174]. Соединение KSbF_4 испытывает при 483 К необратимое полиморфное превращение в фазу с высокой ионной проводимостью [12, 166]. В сильных электрических полях некоторым комплексным фторидам сурьмы(III), в частности M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$), присущ эффект переключения [96].

Исследования кристаллов некоторых сульфатофторидных комплексных соединений сурьмы(III) показали, что изоструктурные размытые ФП существуют в кристаллах $\text{M}_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$). Их природа обусловлена вращением групп SO_4 и NH_4 и смещением атомов F. В соединении $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ имеет место последовательность ФП, а в $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — несобственный сегнетоэлектрический ФП, которые вызваны реориентационным движением структурных групп [102, 283, 284].

Кроме фторидоантимонатов(III) в [123, 325] исследована электропроводность в некоторых комплексных фторидовисмутатах(III) и показана перспективность использования этих неорганических соединений в качестве твердых электролитов. Фазовый переход при 588 К обнаружен в KBiF_4 [326].

Анализ литературы показывает, что наличие ФП установлено также в ряде фторидных комплексных соединений индия составов M_3InF_6 ($\text{M} = \text{Li}, 688\text{--}913 \text{ K}$; $\text{M} = \text{Na}, 978\text{--}1053 \text{ K}$), Cs_2InF_5 (823 K) [299, 327], а также в различных фторметаллатах(III), имеющих составы, аналогичные соединениям сурьмы(III), но при этом — иное электронное строение, например в соединениях MFeF_4 ($\text{M} = \text{K}, 368 \text{ K}$; $\text{M} = \text{NH}_4, 135 \text{ K}$) [328] или во фторидах редкоземельных элементов [329].

Имеются многочисленные сведения о ФП и в хлоридных, бромидных и иодидных соединениях трехвалентных p-элементов (Al, Ga, In, Tl, As, Sb, Bi), принадлежащих по своему составу к следующим группам:

1) тригалогениды AX_3 ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Для ряда соединений этого типа характерны ФП с образованием высоко- и низкотемпературных модификаций (α, β, γ) [307] и ФП типа порядок — беспорядок [328];

2) оксогалогениды. Например, кристаллы $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ претерпевают ФП при 438 и 481 К, превращаясь либо в «чистые» ферроэластики, либо в ферроэластики — сегнетоэлектрики [330];

3) тетрагалогенидные комплексы типа ABX_4 ($B = Ga, In, Tl, Sb; X = Cl, Br$) [327, 331–335]. ФП в соединениях этого типа происходят в области 232–450 К и зависят от состава комплекса. В [335] рассчитана энергия активации реориентационного движения катиона пиридиния в соединениях $(C_5H_5NH)SbX_4$, равная 11.0 ($X = Cl$) и 9.4 ($X = Br$) кДж/моль;

4) наогагалогенидные соединения состава $A_3B_2X_9$ ($B = Tl, Sb, Bi; X = Cl, Br, I$) [319, 336–355]. Кристаллы этой группы соединений являются наиболее изученными по своим физическим свойствам. Обнаружены комплексы с несоразмерной фазой [354] и сегнетоэлектрическими свойствами [339, 341, 345, 346, 348, 350]. Температуры ФП зависят от состава соединения. Так, в монокристаллах $Cs_3Bi_2Br_9$, ФП обнаружен при 4.2 К [356], в кристаллах $[(CH_3)_3NH]_3Sb_2Cl_9$ диэлектрические и пирозлектрические параметры изменяются при температурах 200, 363 и 363.7 К [345], а в $[(CH_3)_3NH]_3Bi_2I_9$ фазовые превращения происходят при 195, 230, 285 и 295 К [348];

5) пентагалогенидные соединения A_2BX_5 ($B = In, Sb; X = Cl, Br$) [327, 357, 358]. Комплексы K_2InX_5 , $(NH_4)_2InX_5$ и Tl_2InCl_5 претерпевают ФП при 82, 145 и 593 К соответственно [327, 358]. В кристаллах $(CN_3H_6)_2SbCl_5 \cdot CN_3H_6Cl$ найдены ФП первого и второго рода типа смещения и типа порядок — беспорядок при 146, 162 и 336 К [357];

6) гексагалогенидные соединения A_3BX_6 ($B = Al, Ga, In, As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br$) [327, 332, 337, 359–364] и A_2BX_6 ($B = Sb, Te, Sn, Pb, Pt; X = Cl, Br, I$) [365–369]. Комплексы этого состава представляют собой большую группу соединений, в кристаллах которых обнаружены различные ФП. Их температуры зависят от состава комплекса. Так, соединение Cs_3InCl_6 имеет ФП при 522 К, Cs_3BiCl_6 претерпевает три ФП при 395, 684 и 727 К (последний соответствует переходу сегнетоэластик — параэластик) [359], а $[(CH_3)_2NH_2]_3SbBr_6$ — два, при температурах 335 и 397 К [337]. Диэлектрические и оптические параметры изменяются в зависимости от температуры в твердых растворах $Cs_{2-x}K_{1+x}BiCl_6$ [360].

Известны также отдельные представители соединений сурьмы со смешанной валентностью $Sb(III$ и $V)$ состава Cs_2SbCl_6 [365], $Cs_4Sb_2Cl_{12}$, $Cs_4Sb_{1-x}^{III}In_x^{III}Sb^VCl_{12}$ [370], R_nSbBr_{3+n} , где R — разные органические катионы [371], кристаллы которых также претерпевают ФП. В кристаллах комплекса нового типа $[(C_5H_5)_4N]_6Bi_8Cl_{30}$ обнаружен ФП первого рода при 242 К [372]. Нет сведений о физико-химических свойствах фторидных комплексов сурьмы(III) и второго комплексообразователя другой валентности, синтезированных в [304, 373].

Таким образом, полученные экспериментальные данные для комплексных фторидных и гетеролигандных соединений сурьмы(III),

а также литературные сведения для соединений висмута(III), индия(III) действительно показывают, что кристаллы р-элементов со стереохимически активными *E*-парами обнаруживают ФП, сопровождающиеся аномальными изменениями физических свойств. Однако краткий обзор литературных данных не позволяет сделать однозначного вывода о вкладе *E*-пары центрального атома галогенидных комплексных соединений в ответственность за фазовые превращения в кристаллах, поскольку имеются многочисленные примеры однотипных по составу комплексных соединений других трехвалентных элементов периодической таблицы, претерпевающих различные ФП, но не имеющих при этом *E*-пары. Возможно, свойства однотипных по составу галогенидных комплексных соединений разных элементов следует рассматривать как результат коллективного взаимодействия разных носителей в твердых телах, приводящих к фазовым превращениям при изменении внешних условий, как было предпринято в [321, 323].

ГЛАВА 3

СПЕКТРЫ ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, ^{35}Cl , ^{79}Br И ^{127}I ГОМОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)

Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, ^{209}Bi , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I исследовали на импульсном спектрометре ИСШ-1-13 с температурной приставкой производства СКБ ИРЭ в области температур от 77 до 450 К в интервале частот 10–300 МГц в Институте химии ДВО и лаборатории радиоспектроскопии ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН. Точность определения положений центров спектральных линий составляла 5 кГц, а температуры — 0.1–0.5 К. В соединениях сурьмы(III) измеряли частоты ЯКР для стабильных изотопов: двух переходов изотопа ^{121}Sb и трех переходов изотопа ^{123}Sb (отметим, что в нашей практике встречался реактив фторида сурьмы(III), использованный для синтеза комплексных соединений, в котором отсутствовал изотоп ^{121}Sb). По экспериментально найденным частотам ЯКР рассчитывали значения параметра асимметрии η градиента электрического поля (ГЭП) и константы квадрупольного взаимодействия (ККВ) e^2Qq , согласно [374]. По мультиплетности спектра непосредственно определяли количество кристаллографически неэквивалентных атомов сурьмы в кристаллической решетке, обозначаемое как Sb_n , где $n = 1, 2, 3 \dots 6$. Наличие пьезоэлектрических свойств соединений устанавливали качественно по появлению на осциллографе спектрометра характерной картины шумов при подаче на образец радиочастотных импульсов.

Фонное электроакустическое эхо в порошках ряда пьезоэлектриков исследовали на ЯКР-спектрометре

в двух- и трехимпульсном режиме в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе АН СССР под руководством Н.Н. Крайник [33].

В настоящей главе представлены результаты ЯКР-спектроскопических исследований фторида сурьмы(III), фторидных комплексных соединений Sb(III) и заключение об основных закономерностях изменений параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в этих соединениях.

3.1. Фторид сурьмы(III)

Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ фторида сурьмы(III), изученный в диапазоне температур 77–350 К [3, 14, 15, 16, 374, 375], отвечает одной кристаллографически независимой молекуле в элементарной ячейке соединения в соответствии с рентгеноструктурными данными [5, 11].

Кристаллы фторида сурьмы(III) обнаруживают ряд характерных особенностей при исследовании их методом ЯКР-спектроскопии.

Переходы $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ $^{121,123}\text{Sb}$ наблюдаются только при наложении внешнего слабого магнитного поля напряженностью до двух эрстед, которое не приводит к эффекту Зеемана (т.е. не расщепляет линий ЯКР) [376], но способствует значительному увеличению амплитуды сигналов спинового эха за счет упорядочения внутренних магнитных локальных полей в кристаллах SbF_3 . Отсутствие внешнего слабого магнитного поля было причиной неверного отнесения отдельных линий ЯКР, расчета ККВ и параметра асимметрии атомов сурьмы в SbF_3 [374]. Полный спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ приведен в табл. 18.

Фторид сурьмы(III), как показали ЯКР-исследования [16, 375], обладает пьезоэлектрическими свойствами при температурах ниже комнатной. В отличие от сигналов ЯКР, на пьезоэлектрические резонансы магнитное поле не оказывает никакого влияния. Ширина линий этих резонансов составляет до 10 кГц, и, чтобы они не подавляли сигналы ЯКР при исследовании динамики кристаллической решетки, кристаллы SbF_3 смешивали с вазелиновым маслом.

В свежеприготовленных кристаллах SbF_3 в области температур 92–275 К наблюдается расщепление линии ЯКР ^{123}Sb $\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ в нулевом или слабом магнитном поле (до двух эрстед). Выше 275 К расщепление ν_1 исчезает, что связано, вероятно, с развитием тепловых движений молекул.

Температурные зависимости параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в SbF_3 исследованы в [16, 375] и представлены на рис. 31. По мере понижения температуры SbF_3 частоты ЯКР монотонно возрастают. Расщепление линии ν_1 в области 92–275 К составляет не более 0.3 МГц.

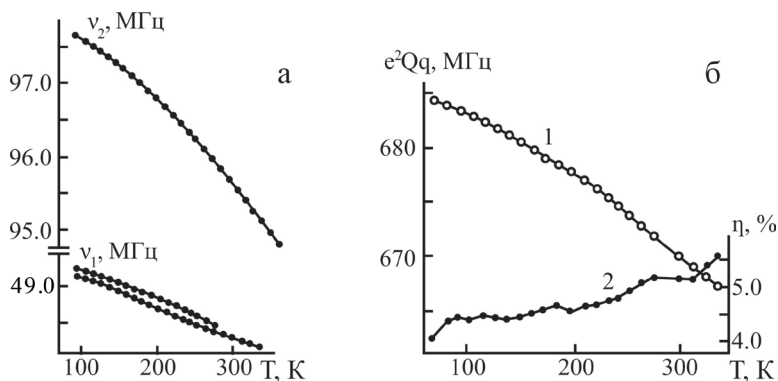


Рис. 31. Температурные зависимости частот ЯКР ^{123}Sb $\{\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2); \nu_2 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)\}$ (а); e^2Qq (1) и η (2) (б) для SbF_3

Отсутствие дублета на других переходах ^{123}Sb указывает на то, что расщепление линии ν_1 определяется не структурной неэквивалентностью, а существованием нескомпенсированного слабого магнитного поля в поликристаллическом образце SbF_3 .

Аналогичную картину наблюдали в [377] в оксидах Sb(III) и Bi(III) . Следует отметить, что дублетный характер линии ν_1 зависит от чистоты образца SbF_3 . Так, в реактиве SbF_3 марки ч. расщепление линии ν_1 не происходит.

В области температур 92–200 К кристаллы SbF_3 имеют свойства пьезоэлектрика, что однозначно качественно регистрируется ЯКР-спектрометром. Анализ температурной зависимости ККВ указывает на существование слабой аномалии в области 190–215 К, которая проявляется в изменении температурного коэффициента ККВ: $\partial e^2Qq/\partial T$ равен -54.1 кГц·град $^{-1}$ ниже 190 К и -75.2 кГц·град $^{-1}$ выше 200 К, что связано с наличием ФП второго рода (рис. 31).

В отличие от температурной зависимости частот ЯКР и e^2Qq SbF_3 , общий ход которых можно объяснить с помощью теории Байера–Кушиды, учитывающей усредненные колебания кристаллической решетки вокруг выбранной оси [378], температурная зависимость параметра асимметрии ГЭП атомов сурьмы для SbF_3 отличается от «байеровской» зависимости положительным значением коэффициента $\partial\eta/\partial T$ практически во всей исследованной области температур (77–350 К). Лишь в небольшом диапазоне температур (134–142 и 189–209 К) коэффициент $\partial\eta/\partial T$ имеет обычные (байеровские) отрицательные значения. Аномалии e^2Qq и η в области 190–215 К указывают на существование в SbF_3 в этом интервале температур фазового перехода второго рода.

Сравнение температурных коэффициентов $\partial\eta/\partial T$ атомов ^{123}Sb в кристаллах SbF_3 и SbCl_3 [16] показывает, что, несмотря на сходный мотив строения ближайшего окружения атомов сурьмы в SbF_3 и SbCl_3 , ход изменения параметров η различен: для SbCl_3 η понижается с ростом температуры, как и предсказывает теория [378], а для SbF_3 — возрастает. Это свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии в кристаллической структуре SbF_3 , чем в SbCl_3 , что подтверждается структурными данными. С ростом температуры в SbF_3 происходит понижение симметрии электронного окружения атомов сурьмы (возможно, за счет объемных изменений), а величина η повышается от 4.3 (77 К) до 5.2% (298 К).

В [375] проведено теоретическое описание температурной зависимости частот ЯКР и ККВ ^{121}Sb в SbF_3 с использованием модифицированной теории Байера [379] и привлечением данных РСА, ИК- и КР-спектров. Показано, что изменение частот ЯКР можно описать формулой (9):

$$\nu(\text{эксн.}) = \nu(\text{Байера}) + \sum_n^6 B_n T^n \quad (9).$$

Выполненные расчеты показали, что температурные зависимости частот ЯКР и ККВ в SbF_3 находятся в согласии с теорией Байера. Одновременно рассчитано значение момента инерции молекулы SbF_3 около общего центра тяжести, равное $3.13 \cdot 10^{-45}$ кг·м², и проведено отнесение ИК- и КР-частот определенным типам колебаний решетки: частота 97 см^{-1} соответствует двукратно-вырожденному ориентационному колебанию молекулы SbF_3 в направлении, перпендикулярном оси максимального тензора ГЭП; частоты 120, 146, 172, 214, 223, 248 и 272 см^{-1} отвечают двукратно-вырожденным колебаниям молекул SbF_3 друг относительно друга.

Таким образом, исследование спектра ЯКР фторида сурьмы(III) показали:

1) полный спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ наблюдается только в слабом магнитном поле (до двух эрстед), что указывает на существование внутренних магнитных локальных полей в кристаллах соединения и соответствует одной кристаллографически независимой позиции атома Sb в элементарной ячейке в диапазоне 77–350 К;

2) в свежеприготовленных кристаллах SbF_3 в области 92–275 К наблюдается расщепление линии ЯКР ^{123}Sb перехода $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ в нулевом магнитном поле, свидетельствующее о существовании нескомпенсированного слабого магнитного поля на атомах сурьмы;

3) в области 190–215 К происходит размытый фазовый переход второго рода, приводящий к исчезновению выше 200 К пьезоэлектрической фазы, которая существует при 92–200 К (рис. 31). Температурные зависимости спектральных параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в SbF_3 (ν и e^2Qq) согласуются с теорией Байера;

4) параметр асимметрии ГЭП на атомах сурьмы нелинейно возрастает (рис. 31) от 77 до 350 К (в отличие от SbCl_3 [16]) от 4.3 до 5.2 %, указывая на понижение симметрии в распределении электронной плотности на атоме Sb с ростом температуры, что является, вероятно, доказательством большей прочности межмолекулярных связей $\text{Sb}\cdots\text{F}$ в кристаллической решетке SbF_3 относительно связей $\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ в структуре SbCl_3 . Низкотемпературная фаза SbF_3 имеет повышенную симметрию ($\eta = 4.3$ %) по сравнению с более низкой симметрией фазы при 298 К ($\eta = 5.2$ %).

3.2. Тридека-, дека- и гептафторидоантимонаты(III)



Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ исследованных тридека-, дека- и гептафторидоантимонатов(III) представлены в табл. 19.

Тридекафторидоантимонаты(III) $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$), как обсуждалось в разделе 2.1, изоструктурны при нормальных условиях. Анализ спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ этих соединений (рис. 32, 33; табл. 19) [14, 138] показывает на следующие их особенности по сравнению со спектром ЯКР SbF_3 (см. 3.1):

1) сигналы ЯКР комплексных соединений $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) исчезают при разных температурах в зависимости от природы внешнесферного катиона. Соединения проявляют пьезоэлектрические свойства с понижением температуры, что свидетельствует о наличии в них фазовых переходов;

2) с понижением температуры изоструктурность в ряду комплексных соединений $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) нарушается. При 77 К спектры ЯКР $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ различаются по мультиплетности: они синглетны в соединениях с катионами K^+ , Rb^+ (рис. 32) и дублетны — с катионами Cs^+ , NH_4^+ (рис. 33). Все атомы сурьмы в $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) характеризуются более высокими значениями параметра асимметрии ГЭП ($\eta = 7.9\text{--}13.8$ %) по сравнению с атомами сурьмы в SbF_3 ($\eta = 4.3$ %), показывая на понижение симметрии распределения электронной плотности на атомах сурьмы в этих комплексных соединениях относительно исходного трифторида сурьмы(III);

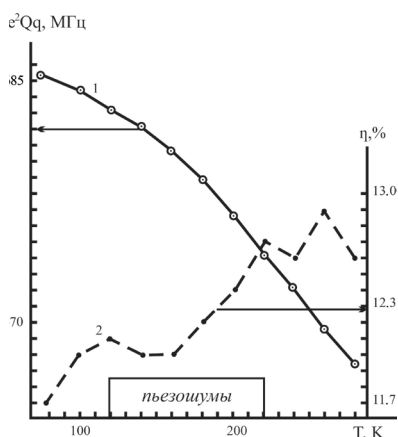


Рис. 32. Температурные изменения $v_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ (3), $v_2 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ (4), параметра асимметрии η ГЭП (1) и e^2Qq (2) в спектре ЯКР ^{121}Sb соединения $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$

3) значения величин U_p (от 0.682 до 0.743) [33] и сдвига ККВ (от -8.6 до 36.3 МГц) атомов ^{121}Sb в $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ (табл. 19) относительно SbF_3 (табл. 18) отражают степень перераспределения электронной плотности по р-орбиталям атомов сурьмы при образовании комплексных соединений в зависимости от природы катиона;

4) температуры затухания сигналов ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в тридекафторидоантимонатах(III) рубидия и аммония, составляющие 280 и 369 К соответственно (а для SbF_3 - 350 К), указывают на большую подвижность SbF_3 -групп в $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$;

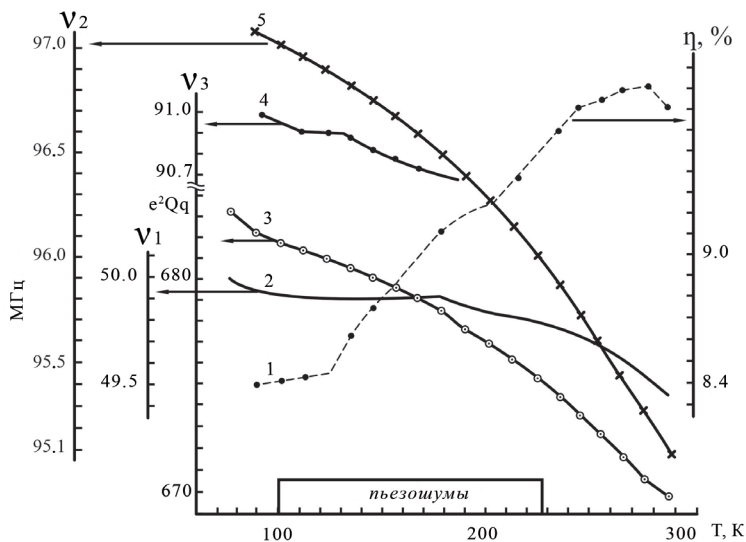


Рис. 33. Температурные изменения параметров ЯКР ^{123}Sb $v_1 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ атомов Sb_1 (4), $v_2 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ (2), $v_3 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ (5), η (1) и e^2Qq (3) атомов Sb_2 в $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$

5) соединение $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, как и SbF_3 , претерпевает ФП второго рода в области температур 160–180 К (рис. 32), проявляющийся в изменении температурных коэффициентов линий ККВ (от -33.97 до -87.50 $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$) и параметра асимметрии ГЭП (от $3.6\cdot 10^{-3}$ до $5.0\cdot 10^{-3}$ град^{-1}). Значение параметра асимметрии ГЭП атомов ^{121}Sb в $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$ возрастает нелинейно и аномально [378, 379] от 77 до 260 К, как и в SbF_3 , отличаясь большим температурным коэффициентом $\partial\eta/\partial T$ ($29.5\cdot 10^{-3}$ и $3.3\cdot 10^{-3}$ град^{-1} соответственно). В области 120–220 К кристаллы $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$ проявляют пьезоэлектрические свойства;

6) в кристаллах $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ отношение интенсивностей линий атомов $\text{Sb}_1 : \text{Sb}_2$ в спектре ЯКР ^{123}Sb при 77 К равно 1 : 3. Интенсивность слабых сигналов ЯКР $^{123}\text{Sb}_1$ (рис. 33, линия 4) с ростом температуры монотонно падает и выше 189 К сигналы не регистрируются. На кривых температурных изменений параметров ЯКР ^{123}Sb наблюдается ряд аномалий, не соответствующих теории Байера [378, 379]. Температурные коэффициенты $\partial\nu_i/\partial T$ меняются в области 110–120, 120–180 и 160–200 К для линий 4, 2 и 5 (рис. 33) соответственно, а $\partial e^2\text{Qq}_{zz}/\partial T$ — в области 160–225 К. В интервале 90–224 К кристаллы $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ являются пьезоэлектриками. Величина параметра асимметрии ГЭП атомов сурьмы (рис. 33, линия 1) аномально увеличивается от 90 до 280 К, лишь затем наблюдается тенденция к ее понижению в соответствии с [378]. Совокупность полученных данных указывает, что кристаллы $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ претерпевают размытый ФП второго рода в области примерно 160–200 К, а SbF_3 -группы в структуре соединения связаны более прочно, чем в $\text{RbSb}_4\text{F}_{13}$, вероятно, за счет участия Н-связей.

Синглетный спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединения $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ (табл. 19) [14, 138] согласуется со структурными данными (см. раздел 2.1). Параметр асимметрии ГЭП атомов сурьмы ($\eta = 3.5\%$) указывает на более симметричное распределение электронной плотности в $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, чем в SbF_3 и $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, что также находится в соответствии с найденным в структуре типом ψ -одношапочнооктаэдрических полиэдров SbF_6E .

Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ большинства гептафтородиантимонатов(III) MSb_2F_7 являются мультиплетными, кроме CsSb_2F_7 и $\text{KSb}_2\text{F}_7\cdot n\text{KNO}_3$ (табл. 19) [3, 14, 36, 43, 51, 53, 64, 100, 138, 181, 182, 262], и согласуются с известными структурными данными (см. раздел 2.1).

Комплексные фториды MSb_2F_7 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{CH}_3\text{N}_6, \text{CN}_4\text{N}_7, \text{Et}_2\text{NH}_2, \text{Nis}, \text{Bip}, \text{A}_1\text{H}$), как и ряд сходных по составу хлоридных комплексных соединений галлия(III) [380, 333], при 77 К имеют дублетные спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ (табл. 19), отвечающие двум неэквивалентным позициям атомов сурьмы в элементарной ячейке. Значения параметра асимметрии ГЭП

на атомах сурьмы в MSb_2F_7 находятся в пределах 4.9–12.2 % в зависимости от природы катиона. Исключение составляет соединение с катионом Nic^+ , в котором оба параметра η имеют нулевое значение. Это первый пример аксиальной симметрии распределения электронной плотности на атомах сурьмы среди соединений состава MSb_2F_7 . Сдвиги ККВ атомов Sb в гексафторидоантимонатах(III) MSb_2F_7 относительно атомов сурьмы в SbF_3 составляют 2.5–5.3 % и имеют противоположные знаки. Следует отметить, что для всех комплексных соединений MSb_2F_7 с двумя кристаллографически неэквивалентными атомами сурьмы в элементарной ячейке при 77 К наблюдается одинаковая закономерность: ККВ одного атома сурьмы в MSb_2F_7 возрастает относительно ККВ атомов сурьмы в SbF_3 , что соответствует росту заселенности (величина U_p в табл. 30) p_z -орбитали, тогда как для другого атома Sb ККВ уменьшается вследствие увеличения заселенности p_x - и p_y -орбиталей.

Параметры асимметрии ГЭП двух неэквивалентных атомов сурьмы в соединении $NaSb_2F_7 \cdot H_2O$ [89] указывают на типичное для MSb_2F_7 искажение распределения электронной плотности. Наблюдается корреляция между значениями η атомов сурьмы и рентгеноструктурными параметрами ΔR_1 и $\Delta \omega_2$ (для аксиального угла). Типичен и сдвиг ККВ $^{121}Sb_{1,2}$ относительно атомов сурьмы в SbF_3 . Разные значения U_p [33] указывают также на разную заселенность p_z -орбитали атомов Sb в $NaSb_2F_7 \cdot H_2O$. Предварительное исследование температурной зависимости спектра ЯКР ^{123}Sb показало, что соединение $NaSb_2F_7 \cdot H_2O$ проявляет пьезоэлектрические свойства в области 90–150 К, совпадающие с изменением температурного коэффициента $\partial\eta/\partial T$, что свидетель-

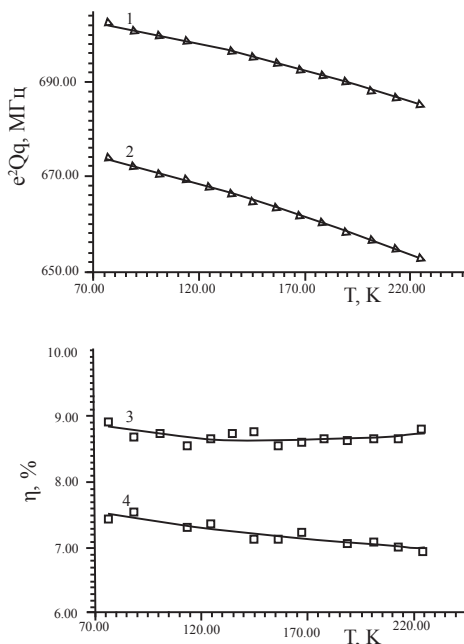


Рис 34. Температурные изменения e^2Qq ^{123}Sb (1 и 2) и параметра асимметрии η ГЭП (3 и 4) для Sb_1 и Sb_2 в соединении KSb_2F_7

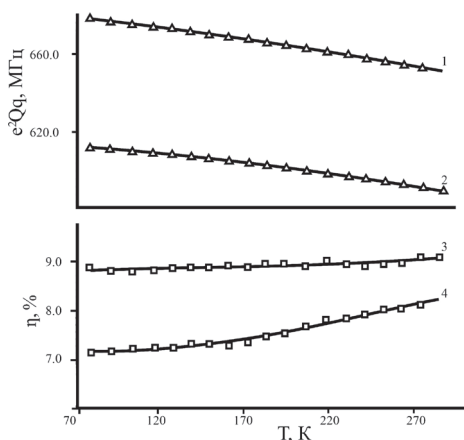


Рис. 35. Температурная зависимость e^2Qq ^{123}Sb (1 и 2 для Sb_3 и Sb_1) и η (3 и 4 для Sb_1 и Sb_2) в соединении $\text{CN}_3\text{H}_6\text{Sb}_2\text{F}_7$

ЯКР ^{123}Sb нижнего перехода $\{v_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)\}$ в этих соединениях затухают при более низкой температуре (230 и 280 К для K^+ и CN_3H_6^+), чем верхнего $\{v_2 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)\}$ (табл. 19), поэтому параметры ЯКР рассчитаны до температуры затухания v_1 .

Отрицательные температурные коэффициенты $\partial e^2Qq_{zz}/\partial T$ атомов сурьмы в MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{CN}_3\text{H}_6$) сопоставимы между собой в соответствии с моделью Байера [378]: $-115.7, -143.0$ и $-118.1, -141.1$ $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$ для K^+ и CN_3H_6^+ соответственно. Величины $\partial\eta/\partial T$ атомов сурьмы в $\text{CN}_3\text{H}_6\text{Sb}_2\text{F}_7$, в отличие от $\partial e^2Qq_{zz}/\partial T$, изменяются незначительно с ростом температуры ($-4.23 \cdot 10^{-3}$ и $4.62 \cdot 10^{-3}$ град^{-1}), как и в KSb_2F_7 ($-0.74 \cdot 10^{-3}$ и $-3.32 \cdot 10^{-3}$ град^{-1}), но имеют противоположные знаки, возможно, за счет упрочения структуры соединения Н-связями.

В отличие от KSb_2F_7 , спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ при 77 К соединений $\text{KSb}_2\text{F}_7 \cdot n\text{KNO}_3$ ($n = 2; 3$) синглетны (табл. 19) [262] и согласуются со структурными данными (см. раздел 2.2). Между собой комплексные соединения $\text{KSb}_2\text{F}_7 \cdot n\text{KNO}_3$ различаются величиной и знаком сдвига ККВ атомов сурьмы относительно SbF_3 и симметрией распределения электронной плотности вокруг центрального атома в анионах $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$.

В соответствии со структурой CsSb_2F_7 (см. 2.1) спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ является синглетным в области 77–322 К (рис. 36) [3, 14, 138]. Кристаллографически равноценные атомы сурьмы в CsSb_2F_7 характеризуются большим искажением в распределении электронной плотности ($\eta = 13.8\%$) по сравнению с SbF_3 и рассмотренными выше гептафторидо-

ствует о наличии в соединении фазового перехода.

Температурные изменения параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ гептафтородиантимонатов(III) с двумя типами атомов сурьмы в анионе $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ исследованы для соединений MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{CN}_3\text{H}_6$) (рис. 34, 35). Отсутствие ФП в соединениях MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{CN}_3\text{H}_6$) при 77–300 К позволяет заключить, что они имеют прочные кристаллические структуры в сравнении с SbF_3 и $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$. Сигналы

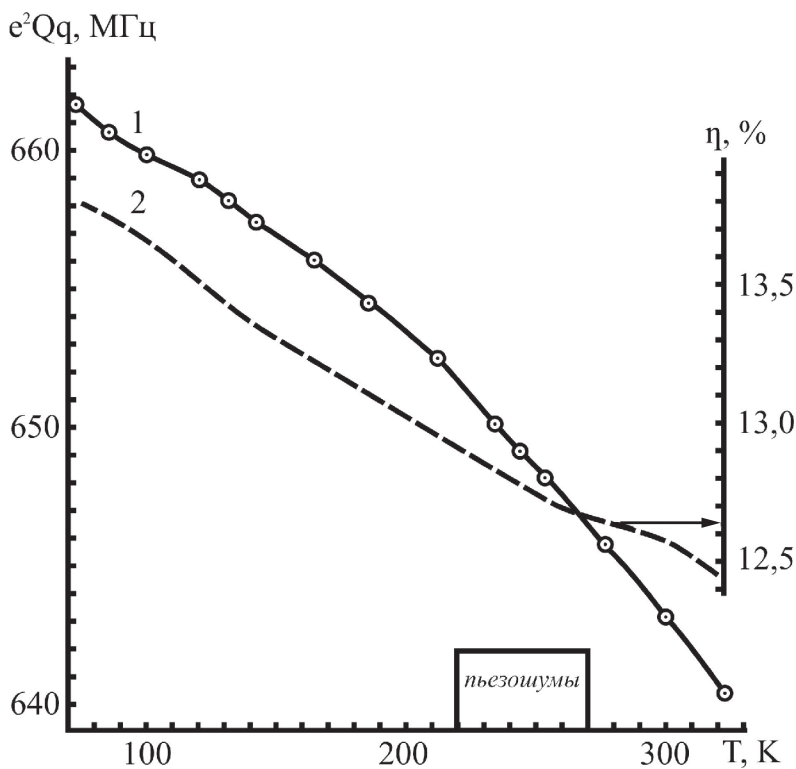


Рис. 36. Зависимость e^2Qq ^{123}Sb (1) и η (2) от температуры в кристаллах CsSb_2F_7

диантимонатами(III) (табл. 19). Температурные коэффициенты $\partial e^2Qq_{zz}/\partial T$ (-87.4 кГц·град $^{-1}$) и $\partial \eta/\partial T$ ($-5.62 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$) имеют отрицательные значения (рис. 36), что согласуется с [378, 379]. В области 220–270 К кристаллы CsSb_2F_7 проявляют слабые пьезоэлектрические свойства. Интервал температур с пьезоэлектрической фазой коррелирует с изменениями величин $\partial e^2Qq_{zz}/\partial T$ (от -71.6 до -118.4 кГц·град $^{-1}$) и $\partial \eta/\partial T$ (от $-5.99 \cdot 10^{-3}$ до $-6.24 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$), что характерно для ФП второго рода.

Наиболее сложный спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ обнаружен при 77 К в соединении TlSb_2F_7 [100, 138, 178], отвечающий шести неэквивалентным позициям атомов сурьмы в элементарной ячейке в соответствии с его структурой (см. 2.1). Координационными полиэдрами атомов сурьмы Sb_1 , Sb_2 и Sb_3 в TlSb_2F_7 являются, согласно структурным данным, ψ -октаэдры SbF_3E (табл. 8), а Sb_3 , Sb_4 и Sb_6 — ψ -тригональные бипирамиды

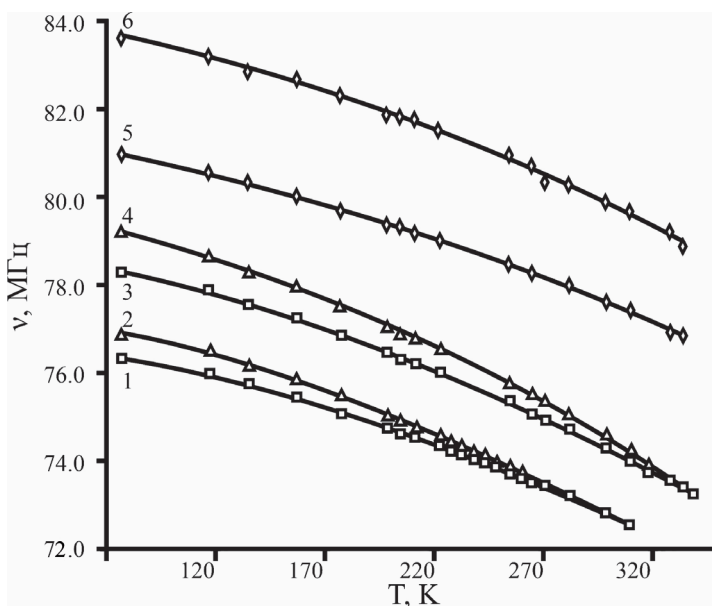


Рис. 37. Температурная зависимость частот ЯКР ^{121}Sb перехода $\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ в кристаллах TlSb_2F_7 : 1 — Sb_3 ; 2 — Sb_2 ; 3 — Sb_6 ; 4 — Sb_3 ; 5 — Sb_1 ; 6 — Sb_4

SbF_4E (табл. 10), которые объединяются общими вершинами в замкнутые циклы. Отнесение частот ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ проведено по корреляции величин параметра асимметрии ГЭП с угловыми искажениями полиэдров сурьмы в структуре TlSb_2F_7 (табл. 19).

На рис. 37 показаны температурные зависимости частот ЯКР ^{121}Sb для перехода $\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ в TlSb_2F_7 . Сигналы ЯКР ^{121}Sb перехода $\nu_2 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ затухают при 280 К. Согласно рис. 37, кристаллы TlSb_2F_7 претерпевают два ФП второго рода при 270 и 340 К. Выше ФП при 270 К элементарная ячейка TlSb_2F_7 содержит, по данным ЯКР, пять, а по данным РСА — шесть кристаллографически неэквивалентных типов атомов Sb. Возможно, это связано с явлением гистерезиса, поскольку две независимые температурные съемки спектра ЯКР TlSb_2F_7 проведены от 77 К в сторону повышения температуры. Фазовый переход с появлением суперионной фазы в TlSb_2F_7 обнаружен (см. табл. 15) при 240 К. Выше 340 К в структуре соединения, согласно спектру ЯКР, неэквивалентными являются четыре атома сурьмы. Температурные коэффициенты $\partial e^2\text{Qq}/\partial T$ в TlSb_2F_7 в области 77–280 К согласуются по знаку с [378] и изменяются от -188.1 до -136.8 кГц·град $^{-1}$. Величины $\partial\eta/\partial T$ различаются по знаку

для Sb(1)–Sb(6) : (8.27; –4.28; 9.36; –6.30; 10.10; 7.39) · 10^{–3} град^{–1} соответственно и отражают особенности строения данного соединения [178].

Таким образом, исследование спектров ЯКР соединений MSb_2F_7 показало, что симметрия распределения электронной плотности на атомах сурьмы определяется природой катиона ($\eta = 0\text{–}16.7\%$). Сдвиг ККВ атомов ^{121}Sb гексафторидоантимонатов(III) MSb_2F_7 относительно SbF_3 находится в пределах от –25.8 до 56.4 МГц. Число несбалансированных р-электронов ($U_p = 0.654\text{–}0.766$) характеризует изменение заселенности p_x -, p_y - и p_z -орбиталей атомов сурьмы в соединениях MSb_2F_7 в зависимости от электронного строения катиона (табл. 19).

Фазовые переходы, обнаруженные в соединениях $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ и MSb_2F_7 , относятся ко второму роду и, как правило, не имеют резких температурных границ существования фаз. Соединение TlSb_2F_7 , характеризующееся наиболее неоднородной кристаллической структурой среди этой группы комплексных соединений, претерпевает два четко выраженных ФП.

3.3. Тетрафторидные комплексные соединения Sb(III) с моно- и смешанными катионами MSbF_4 , $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{SbF}_4$

Природа внешнесферного катиона оказывает существенное влияние на картину спектра ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ тетрафторидоантимоната(III), поэтому вначале рассмотрены ЯКР-параметры соединений MSbF_4 с однотипными катионами, а затем — соединений $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{SbF}_4$, содержащих смешанные катионы, представленные в табл. 19.

Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ тетрафторидных комплексных соединений Sb(III) с однотипными одновалентными катионами при 77 К (табл. 19) являются синглетными ($M = \text{Li, Na, Rb, Tl, CH}_3\text{H}_6, \text{Pr}_2\text{NH}_2, \text{Bu}_4\text{N, Nic, Gly, A}_{\text{II–IV}}\text{H}$) или дублетными ($M = \text{Cs, NH}_4, \text{CN}_4\text{H}_7, \text{Et}_2\text{NH}_2, \text{Aln}$) [3, 14, 36, 43, 51, 53, 64, 99, 127, 138, 181, 182, 239] и не противоречат известным структурным данным (раздел 2.1). Наиболее сложный по мультиплетности спектр ЯКР при 77 К, отвечающий четырем (а не двум, как при комнатной температуре) неэквивалентным позициям атомов сурьмы в структуре, обнаружен в соединении KSbF_4 [3, 14, 127].

При 77 К симметрия распределения электронной плотности на атомах сурьмы в MSbF_4 с одновалентными катионами зависит от природы последних. Величина параметра асимметрии ГЭП атомов Sb изменяется в пределах 4.3–26.8 %. Сдвиг ККВ ^{121}Sb в MSbF_4 относительно SbF_3 , составляющий от –13.5 до +68.6 МГц, и число несбалансированных р-электронов ($U_p = 0.626\text{–}0.727$) [33] характеризуют электронную плотность на атомах сурьмы в комплексном соединении, зависящую,

как следует из табл. 19, от электронного строения катиона. Как правило, значение ККВ атомов сурьмы в $MSbF_4$ меньше ККВ атомов сурьмы в SbF_3 (исключение составляют только атомы Sb_4 в $KSbF_4$). Это согласуется с обычной схемой, предписывающей уменьшение ККВ центрального атома — акцептора электронов — при переходе от исходного вещества (в данном случае — SbF_3) к комплексному соединению [374, 376, 381]. Изменения в значениях ККВ атомов сурьмы обусловлены преобразованием геометрии молекулы SbF_3 в комплексных соединениях, что подтверждается структурными данными (раздел 2.1).

Спектральные параметры ЯКР $^{121,123}Sb$ $EnH_2(SbF_4)_2$ с двухвалентным катионом этилендиаммония [187] сопоставимы с рассмотренными выше параметрами. Включение в состав комплексного соединения молекулы воды ($EnH_2(SbF_4)_2 \cdot H_2O$) приводит к аксиальной симметрии распределения электронной плотности на атомах сурьмы ($\eta = 0$), что является единственным примером в группе соединений $MSbF_4$.

Соединения $MSbF_4$ ($M = Li, Cs, CN_3H_6, Pr_2NH_{12}, A_{II}H$) являются пьезоэлектриками при $T < 298$ К. Температурная зависимость спектров ЯКР изучена для соединений $MSbF_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4, CN_3H_6, A_{II}H$) [33, 43, 98, 99, 127]. В табл. 19 представлены сведения о параметрах ЯКР $^{121,123}Sb$ для исследованных соединений, а на рис. 38 — изменения ККВ и параметра асимметрии ГЭП на атомах сурьмы в $MSbF_4$ ($M = Na, K, Cs, Tl, NH_4$ и CN_3H_6). По характеру изменения параметров ЯКР $^{121,123}Sb$ при нагревании образца от 77 К комплексные соединения $MSbF_4$ можно объединить в три группы.

3.3.1. Соединения $NaSbF_4$ и $RbSbF_4$

Спектры ЯКР ^{123}Sb комплексных соединений $NaSbF_4$ (рис. 38а) и $RbSbF_4$ являются синглетными [33, 98], имеют обычный, согласно [378, 379], отрицательный знак температурных коэффициентов $\partial e^2Qq/\partial T$ ($Na^+ -102.2$; $Rb^+ -138.1$ кГц·град $^{-1}$) и $\partial \eta/\partial T$ ($Na^+ -1.34 \cdot 10^{-3}$; $Rb^+ -5.73 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$), которые однако различаются друг от друга по величине. Кристаллические структуры соединений $MSbF_4$ ($M = Na, Rb$) устойчивы в широком температурном диапазоне, ФП отсутствуют. Тепловые движения энергичнее развиваются в $RbSbF_4$, о чем свидетельствует более низкая температура затухания (табл. 19) сигналов ЯКР атомов сурьмы (220 К) по сравнению с $NaSbF_4$ (300 К). Атомы сурьмы в $NaSbF_4$ при 77 К характеризуются наименьшей симметрией распределения электронной плотности ($\eta = 26.8$ %) среди всех иссле-

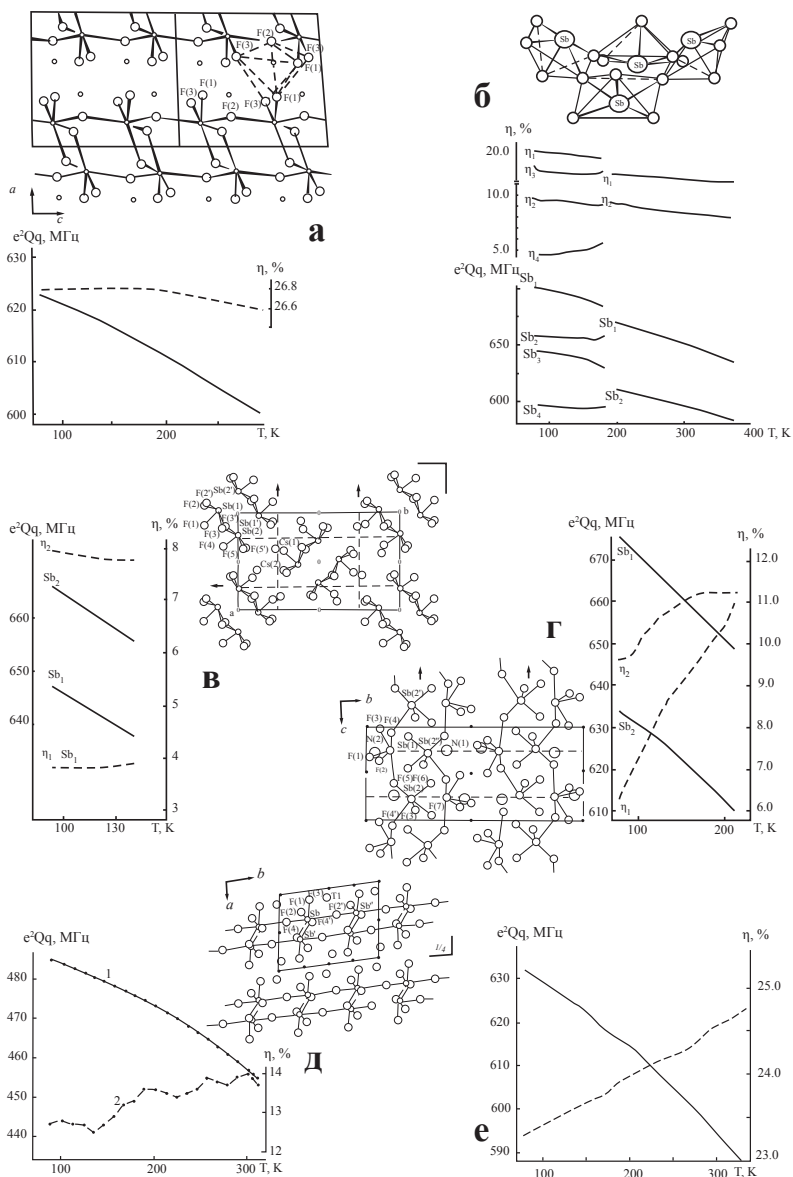


Рис. 38. Температурная зависимость e^2Qq ^{121}Sb (д), ^{123}Sb (сплошная линия) и η (пунктир) в кристаллах $MSbF_4$, где $M = Na$ (а), K (б), Cs (в), NH_4 (г), TI (д), CN_3H_6 (е)

дованных комплексных соединений MSbF_4 , которая незначительно изменяется при варьировании температуры ($\eta = 26.5\%$ при 298 К).

3.3.2. Соединение KSbF_4

Исследование спектра ЯКР ^{123}Sb соединения KSbF_4 при $T > 77$ К показало наличие как отрицательных, в соответствии с [378], так и положительных температурных коэффициентов $\partial e^2\text{Qq}/\partial T$ и $\partial \eta/\partial T$ для кривых ККВ и η (рис. 38б).

В интервале температур 189–194 К происходит изменение мультиплетности спектра ЯКР KSbF_4 и разрыв кривых температурной зависимости ЯКР-параметров, что характерно для ФП первого рода. Возможно также, что низкая интенсивность сигналов эха при 180–200 К не позволила зафиксировать плавный переход спектра из четырех линий к двум и данный ФП относится к переходу второго рода. В [102] предполагается, что в области 184–194 К соединение KSbF_4 находится в несоответствующей фазе. В этом же температурном интервале найдены аномалии в ИК-спектроскопических и калориметрических экспериментах [99, 127].

Ранее [3] при термическом исследовании KSbF_4 был обнаружен эндотермический эффект при 483 К, который, как выяснилось при повторных экспериментах [99], отвечает необратимому ФП с образованием фазы с высокой ионной проводимостью [102, 123]. Сигналов ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в образце KSbF_4 , выдержанном в течение одного часа при 493 К (а также в образце, полученном из расплава KF и SbF_3), обнаружить не удалось.

Таким образом, в соединении KSbF_4 , полученном из водного раствора, в области 418–194 К устойчивой является структура, описанная в [5]. Атомы сурьмы в комплексном анионе $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ имеют различную электронную плотность и симметрию ($\eta = 8.7$ и 18.3% для Sb_2 и Sb_1). Ниже 194 К структура становится неустойчивой, электронная плотность на атомах сурьмы перераспределяется таким образом, что на двух атомах в тетрамерном анионе $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ ее симметрия понижается ($\eta = 19.4$ и 20.6%), а на двух других — повышается ($\eta = 4.4$ и 10.7%). Это приводит к понижению кратности кристаллографических позиций атомов сурьмы в структуре KSbF_4 и к наблюдаемым изменениям в спектре ЯКР.

3.3.3. Соединения MSbF_4 ($M = \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6, \text{A}_{II}\text{H}$)

Синглетные и дублетные спектры ЯКР атомов сурьмы комплексных соединений MSbF_4 с катионами соответственно ($M = \text{Tl}, \text{CN}_3\text{H}_6, \text{A}_{II}\text{H}$) и ($M = \text{Cs}, \text{NH}_4$) при 77 К имеют одну характерную для них деталь: положительные температурные коэффициенты $\partial \eta/\partial T$, значения которых находятся в зависимости от природы катиона, указывающие

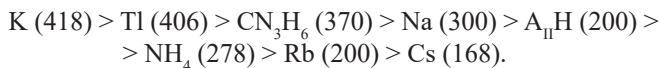
на существование сильных мостиковых связей в молекулах этих соединений, которые прочно удерживают полиэдры сурьмы в кристаллической решетке.

Ход изменения температурных коэффициентов $\partial \epsilon^2 Qq / \partial T$ атомов сурьмы в $MSbF_4$ ($M = Cs, Tl, NH_4, CN_3H_6, A_{II}H$) согласуется с [378] (рис. 38 в, г, д, е), т. е. по мере нагревания комплексного соединения в нем усиливаются тепловые колебания и уменьшается прочность связи лигандов с атомом Sb. Разные температуры затухания сигналов ЯКР (табл. 19) свидетельствуют о разной скорости развития тепловых колебаний в структурах этой группы тетрафторидоантимонатов(III).

В области 77–370 К структурные ФП с четко обозначенными границами в соединениях $MSbF_4$ ($M = Cs, Tl, NH_4, CN_3H_6, A_{II}H$), согласно данным ЯКР, отсутствуют. Пьезоэлектрическая фаза в $CsSbF_4$ обнаруживается в области 170–290 К, где сигналы ЯКР $^{121,123}Sb$ не регистрируются. Сильные пьезоэлектрические шумы наблюдаются при ЯКР ^{123}Sb исследовании $CN_3H_6SbF_4$ в диапазоне 90–190 К, которые постепенно затухают по мере нагревания образца, выше 260 К пьезоэлектрическая фаза отсутствует. Из рис. 38е видно, что область существования пьезоэлектрической фазы в кристаллах $CN_3H_6SbF_4$ совпадает со слабыми флуктуациями на кривой изменения η . Аналогичная картина взаимосвязи области существования пьезоэлектрической фазы с незначительными изменениями на температурной кривой η наблюдается и для $A_{II}HSbF_4$.

Структура кристаллов $CN_3H_6SbF_4$ изучена при 297 и 153 К [180], что позволяет сопоставить данные ЯКР и РСА при одинаковых температурах. Величина параметра асимметрии ГЭП атомов сурьмы в $CN_3H_6SbF_4$ указывает на низкосимметричное распределение электронной плотности в полиэдрах SbF_4E ($\eta = 23.3\text{--}24.8\%$) во всем температурном интервале (77–370 К). При этом наибольшее искажение электронной плотности происходит, по данным ЯКР, при 297 К, а по данным РСА, наоборот, при 153 К (табл. 19). Это противоречие данных, на первый взгляд, вероятно, связано с системой водородных связей в структуре $CN_3H_6SbF_4$, которая достаточно прочно удерживает атомы сурьмы в кристаллической решетке (значение η растет с увеличением температуры), несмотря на развивающиеся при нагревании образца тепловые колебания (величина ККВ монотонно понижается с ростом температуры). Следует отметить также, что, согласно данным ЯКР, температурные изменения распределения электронной плотности на атомах сурьмы в одноптипных комплексных соединениях $Sb(III)$ протекают, как правило, более плавно в тех случаях, когда в состав катиона входят атомы водорода.

Температурные исследования спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ тетрафторидных комплексных соединений Sb(III) с однотипными катионами позволили установить следующий ряд влияния природы катиона на прочность кристаллической структуры к действию температуры, расположив их в зависимости от температуры затухания (в скобках Т, К) сигналов эха атомов сурьмы:



В разделе 1.5 показано, что состав твердых фаз, образующихся в системах $(\text{MF})_{1-x} - (\text{M}'\text{F})_x - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$, зависит от природы и концентрации фторидов одновалентных катионов. На рис. 39 показаны

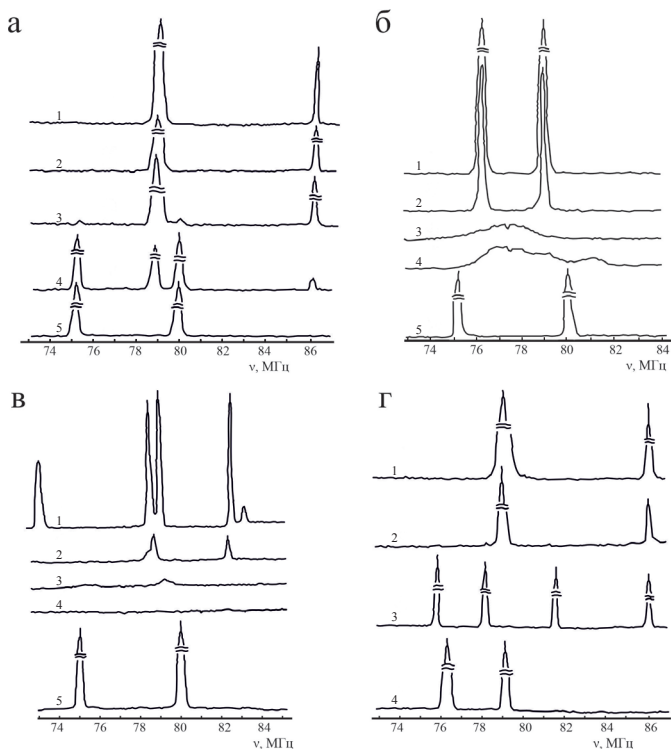


Рис. 39. Фрагменты спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ при 77 К и $x = 0$ (1); 0.25 (2); 0.5 (3); 0.75 (4); 1 (5) твердых фаз, полученных из систем $(\text{MF})_{1-x} - (\text{M}'\text{F})_x - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}' = \text{NH}_4$; $\text{M} = \text{Na}$ (а), Cs (б), K (в); $\text{M} = \text{Na}$, $\text{M}' = \text{Cs}$ (г)

фрагменты спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ некоторых твердых фаз, выделенных из данных систем [216]. Анализ спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ при 77 К показал, что при $x = 1$ получаются тетрафторидоантимонаты(III) одновалентных металлов. Если в системе $(\text{MF})_{1-x} - (\text{M}'\text{F})_x - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ не образуются новых соединений, то в спектрах ЯКР твердых фаз наблюдаются только сигналы соединений MSbF_4 , $\text{M}'\text{SbF}_4$ (рис. 39, линии 1 и 5) или их механических смесей (рис 39, линии 3 и 4). В случае образования неупорядоченных структур $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{SbF}_4$ в области концентраций $0.25 < x < 0.75$ происходит резкое уширение линий ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, сопровождающееся понижением их интенсивности и даже отсутствием сигналов ЯКР (рис. 39в, линии 3 и 4). Уширение линий ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ обусловливается разбросом градиента электрического поля по всей совокупности резонансных атомов в кристалле. Такие закономерности, проявляющиеся в спектрах ЯКР при изменениях вида и концентраций примеси, характерны для статистически неупорядоченных систем [216].

При $\text{M} = \text{Na}$, $\text{M}' = \text{Cs}$ и $0.25 < x < 0.75$ в системе $(\text{MF})_{1-x} - (\text{M}'\text{F})_x - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ образуется тетрафторидоантимонат(III) смешанных металлов состава $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ этого соединения при 77 К является мультиплетным (рис. 39г, линия 3) и состоит из двадцати сигналов [138, 216]. Это означает, что в элементарной ячейке соединения атомы сурьмы занимают четыре неэквивалентных положения в соответствии со структурными данными [223] (табл. 19). Строение $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]$ -групп в $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ не изменяется в интервале температур 77–295 К (рис. 40), в отличие от $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]$ -групп в KSbF_4 (рис. 38б). Локальные электрические поля, в которых находятся ядра атомов сурьмы в $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$, характеризуются величинами $\eta = 2.6\text{--}4.3\%$, которые указывают на незначительное искажение полиэдров SbF_5E (раздел 2.1). Сдвиг ККВ ^{121}Sb четырех неэквивалентных атомов сурьмы в $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ относительно атомов сурьмы в SbF_3 находится в пределах от -5.1 до $+63.9$ МГц, что свидетельствует о заметном различии электронной структуры атомов сурьмы в полиэдрах комплексного соединения.

3.4. Пентафторидоантимонаты(III) однородных и смешанных металлов M_2SbF_5 , $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{M}_{2-x}\text{M}'_x\text{SbF}_5$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$)

Полиэдры атомов сурьмы во всех исследованных пентафторидоантимонатах(III) с однородными и смешанными катионами металлов, как показано в разделе 2.1, имеют конфигурацию искаженного ψ -октаэдра

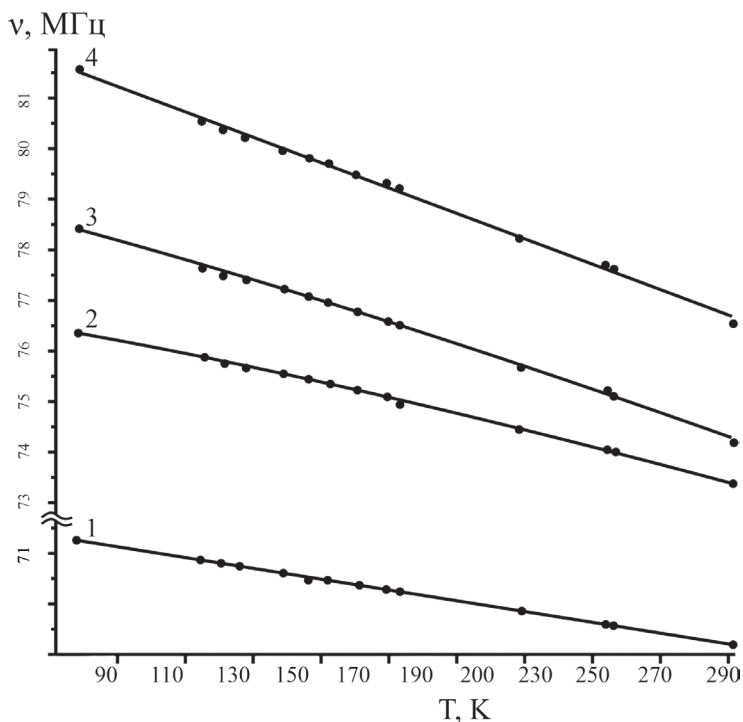


Рис. 40. Зависимость частот ЯКР $^{121}\text{Sb } \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ для $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры

SbF_5 . Некоторые соединения изоструктурны при нормальных условиях (табл. 17). Параметры спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений этого типа исследованы в [3, 14, 53, 98, 100, 126, 128, 138, 155, 163, 177, 181, 187, 215, 239] и приведены в табл. 19, а также на рис. 41–47.

При 77 К спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ комплексных соединений M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4, \text{Et}_2\text{NH}_2, \text{Pr}_2\text{NH}_2, \text{CN}_3\text{H}_6, \text{EnH}_2, \text{NaK}, \text{NaRb}$), кроме $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{SbF}_5$, идентичны и синглетны (табл. 19). Значения ККВ атомов сурьмы в M_2SbF_5 меньше, чем в SbF_3 , а их сдвиги зависят от природы катиона и составляют 7.5–130.0 МГц. В ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Rb}$ происходит симбатное увеличение ККВ с ростом радиуса катиона, но в случае Cs происходит отклонение этой величины от линейной зависимости [100], обусловленное, вероятно, свойством катиона цезия [374] (собственные квадрупольные моменты ядер меняются систематично, увеличиваясь сверху вниз и справа налево по периодической системе элементов; исключение составляют ^{133}Cs и ^{209}Bi , обладающие

«магическими» числами нейтронов, т. е. имеющие замкнутые нуклонные оболочки в ядре).

Распределение электронной плотности на атомах сурьмы при 77 К также находится в зависимости от природы катиона: величина параметра асимметрии ГЭП (η) изменяется от нуля ($M = Pr_2NH_2$) до 19.2 % ($M = Na, Rb$). Ниже рассмотрено влияние природы катиона на параметры спектров ЯКР $^{121,123}Sb$ в пентафторидоантимонатах(III) при температурах 77–400 К.

Анализ температурных изменений спектральных параметров ЯКР $^{121,123}Sb$ пентафторидоантимонатов(III) одностипных металлов (рис. 41–43) показывает, что они составляют четыре группы по характеру изменений их спектров ЯКР.

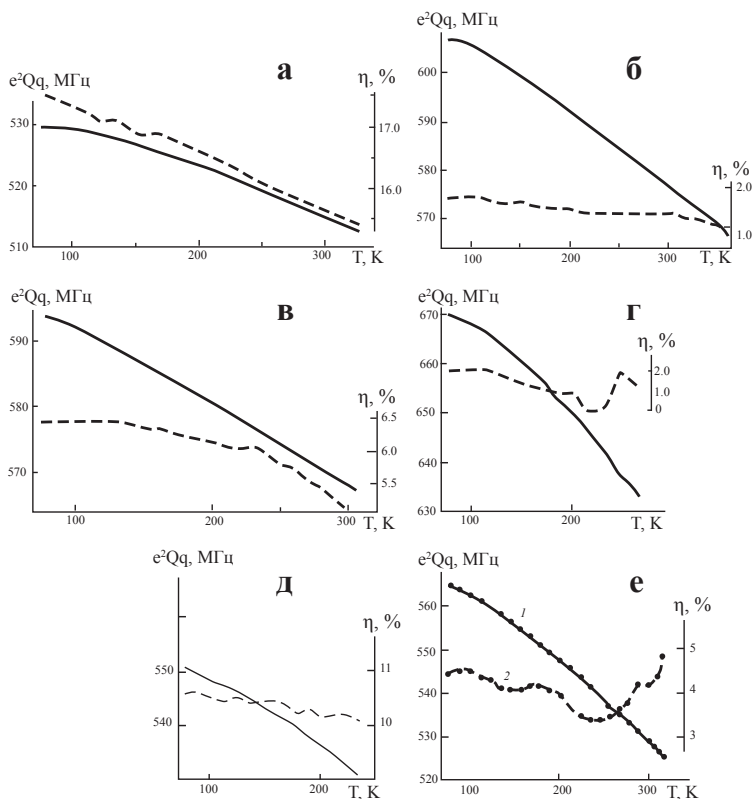


Рис. 41. Зависимость e^2Qq ^{123}Sb (сплошная линия) и параметра асимметрии ГЭП η (пунктир) от температуры для Na_2SbF_5 (а), Rb_2SbF_5 (б), Cs_2SbF_5 (в), $(CN_3H_7)_2SbF_5$ (г), $(CN_4H_7)_2SbF_5$ (д), Tl_2SbF_5 (е)

3.4.1. Соединения M_2SbF_5 ($M = Na, Rb, Cs$)

В данных соединениях температурные коэффициенты атомов сурьмы отрицательные по знаку: $\partial^2 Qq/\partial T$ (от -69.8 до -166.3 кГц·град $^{-1}$) и $\partial \eta/\partial T$ (от -2.09 до $-10.58 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$), тенденция их изменения согласуется с теорией Байера [378]. Значения температурных коэффициентов параметров ЯКР ^{123}Sb и температуры затухания сигналов эха зависят от вида катиона (табл. 19). Структурные ФП в области температур, указанных на рис. 41(а, б, в, д), в этих комплексных соединениях отсутствуют. Соединение Na_2SbF_5 проявляет пьезоэлектрические свойства при ~ 150 К и имеет наименьшее по абсолютной величине значение $\partial^2 Qq/\partial T$ атомов сурьмы (см. выше) среди всех изученных пентафторидоантимонатов(III) одноименных металлов.

3.4.2. Соединения M_2SbF_5 ($M = CN_3H_6, CN_4H_7, Tl$)

Как и соединения предыдущей группы, эти комплексы имеют отрицательные по знаку температурные коэффициенты $\partial^2 Qq/\partial T$ атомов сурьмы, но характеризуются наличием в некоторых температурных интервалах аномально, согласно [378], положительных по знаку коэффициентов $\partial \eta/\partial T$ (рис. 41 г, д, е). Области аномального хода кривых η совпадают с участками небольшого изменения температурных коэффициентов $\partial^2 Qq/\partial T$ (их значения для разных катионов приведены ниже в скобках) и соответствуют следующим интервалам температур: 193–203 К — для $(CN_3H_6)_2SbF_5$ (от -194.1 до -260.6 кГц·град $^{-1}$); 170–180 К — для $(CN_4H_7)_2SbF_5$ (от -190.5 до -250.4 кГц·град $^{-1}$); 200–213 К — для Tl_2SbF_5 (от -143.1 до -195.6 кГц·град $^{-1}$). Такие изменения на кривой ККВ характерны для ФП второго рода. Как следует из рис. 41 (г, д, е), границы ФП в соединениях M_2SbF_5 ($M = CN_3H_6, CN_4H_7, Tl$) являются размытыми. Соединение $(CN_4H_7)_2SbF_5$ проявляет пьезоэлектрические свойства в области ФП при 170–180 К и претерпевает второй ФП в области 80–90 К, когда дублетный при 77–80 К спектр ЯКР $^{121,123}Sb$ становится синглетным.

3.4.3. Соединение K_2SbF_5

Согласно ЯКР $^{121,123}Sb$ -исследованиям [126, 128] комплекс претерпевает последовательность фазовых переходов в области 77–394 К, включая переход в несоизмерное состояние (рис. 42). Данные РСА [115–117] показывают, что при этом ФП в K_2SbF_5 не происходят изменения формы полиэдра атомов сурьмы SbF_5E , а переход от высокотемпературной фазы к низкотемпературной сопровождается изменением окружения атомов калия от пирамидального к октаэдрическому, приводя к образованию двух промежуточных фаз (модулированной, т. е. более упорядоченной,

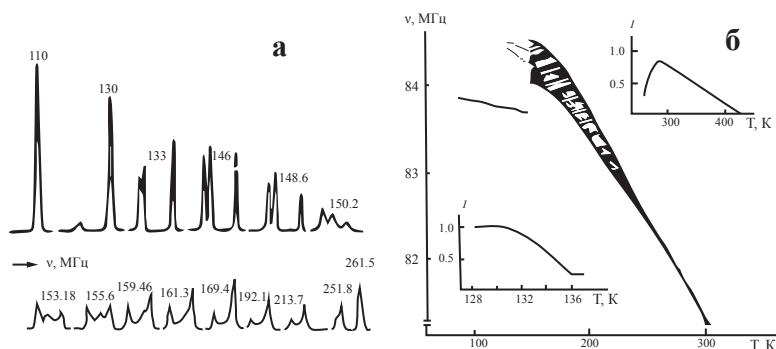


Рис. 42. Изменение формы линии (а), частоты ЯКР ^{123}Sb перехода $\pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ и интенсивности (I) сигнала спинового эха (б) для K_2SbF_5 в зависимости от температуры

и несоразмерной, т.е. неупорядоченной, или НСФ) по следующей схеме: $\text{D}^{17}_{2\text{h}} \leftrightarrow (269 \text{ K}) \text{D}^{14}_{4\text{h}} \leftrightarrow (183 \text{ K}) \text{НСФ} \leftrightarrow (134 \text{ K}) \text{C}^5_{2\text{h}} \leftrightarrow (123 \text{ K}) \text{C}^5_{2\text{h}}^*$

Температуры аномалий, полученные при исследовании K_2SbF_5 другими физическими методами, зависят от метода и имеют следующие значения (Т, К): калориметрия — 110.9; 123; 137.4; 270; 289; 312 [126]; ЯМР ^{19}F — 196; 255 [22, 380, 103]; ИК — 160; 200; 250; 300; 320 [20, 22]; ЭПР — 123; 158–160; 266; 288 [22, 126]; диэлектрическая проницаемость — 250 [102].

Детальный анализ изменения формы линии спектра ЯКР ^{123}Sb в K_2SbF_5 , проведенный нами в [128], показал, что переход от высокотемпературного состояния вещества (параэлектрическая фаза), существующего в области 430–260 К, к низкотемпературному (соразмерная фаза) в области (130–123) — 77 К, происходит через несоразмерную фазу при 260–(145–150) К, которая наблюдается в более широком температурном интервале, чем указано в [115–117], и следующую за ней при (150–145)–(130–123) К соразмерно модулированную фазу. Характер температурных изменений параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в кристаллах K_2SbF_5 подробно рассмотрен ниже.

В интервале 430–260 К спектр ЯКР ^{123}Sb K_2SbF_5 характеризуется узкой одиночной линией средней интенсивности и свидетельствует об эквивалентности атомов сурьмы в кристаллической решетке (рис. 42). Интенсивность синглетной линии ЯКР растет с понижением температуры до 290 К в соответствии с моделью Байера [378], достигая максимального значения при 290 К, а в области 290–260 К падает, что противоречит этой модели. На кривой температурной зависимости теплоемкости K_2SbF_5 [115] отмечается два больших эффекта при 312 и 289 К. Природа

аномального изменения интенсивности сигнала ЯКР ^{123}Sb в K_2SbF_5 при 290 К пока неизвестна, возможно, что она связана с началом фазового перехода. Многократное повторение температурных съемок спектра ЯКР K_2SbF_5 показало хорошую воспроизводимость результатов в области 430–260 К. Гистерезисных явлений в этом температурном интервале не обнаружено.

При температуре ниже 260 К в спектре ЯКР ^{123}Sb K_2SbF_5 интенсивность сигналов эха уменьшается и плавно изменяется их мультиплетность, что является характерным признаком ФП второго рода. Образовавшаяся фаза существует в области 260–150 К (рис. 42).

Изменение формы линии спектра ЯКР на этом участке соответствует радиоспектроскопическим проявлениям несоразмерной модуляции [382–385], при которой в результате ФП второго рода градиент электрического поля на резонансных ядрах сурьмы принимает значения, непрерывно распределенные в интервале, ширина которого растет по мере удаления от ФП. Появление в спектре ЯКР K_2SbF_5 в узком температурном интервале (159–150 К) промежуточной третьей линии, плохо разрешенной и имеющей слабую интенсивность, также типично для спектров ЯКР соединений в несоразмерном состоянии. Методом РСА в кристаллической структуре K_2SbF_5 обнаружено существование шести ($T = 261$ К) и одиннадцати ($T = 153$ К) неэквивалентных полиэдров SbF_5E .

При температуре ~ 150 К происходит скачкообразное изменение спектра ЯКР ^{123}Sb в K_2SbF_5 , соответствующее ФП первого рода (рис. 42). При этом в спектре наблюдаются три одиночные и хорошо разрешенные линии (отношение интенсивности 1 : 1.6 : 1.3), свидетельствующие о появлении периодичности в кристаллической решетке вещества. Подтверждением существования ФП первого рода в области 150 К является также наличие температурного гистерезиса порядка 0.7 К.

Новая фаза в K_2SbF_5 наблюдается в более узком, чем предыдущая фаза, температурном интервале, равном 150–123 К. Поведение резонансных частот при этом (рис. 42) в общем соответствует обычной температурной зависимости параметров ЯКР [378], но интенсивность каждой из трех линий спектра с понижением температуры изменяется по-разному: происходит плавное перераспределение амплитуды сигналов, и вблизи 123 К в спектре ЯКР ^{123}Sb остается одна узкая интенсивная линия.

Третий ФП, наблюдаемый при 123 К в спектре ЯКР K_2SbF_5 , приводит к такому состоянию вещества, которое устойчиво вплоть до 77 К и характеризуется новой периодичностью параметров кристаллической решетки. Температурный гистерезис в этой области незначителен —

около 0.3–0.5 К; тем не менее хорошая воспроизводимость результатов, полученных для разных образцов K_2SbF_5 , а также резкое изменение мультиплетности спектра указывают на существование ФП первого рода при 123 К.

Следует отметить, что если при неоднократном повторении температурных съемок спектра ЯКР K_2SbF_5 на образцах разных синтезов температура ФП при 260 К не изменялась (температура при 267 К, приведенная в [126], объясняется большим температурным шагом при изучении спектров), то температуры двух последующих переходов имеют некоторый разброс.

Анализ значений η показал, что симметрия электрического поля вокруг атомов сурьмы в K_2SbF_5 для низкотемпературной фазы ниже ($\eta = 8.3\text{--}8.8\%$), чем для параэлектрической фазы ($\eta = 6.0\text{--}5.7\%$), что соответствует результатам РСА [115–117]. Однако детальное сравнение данных ЯКР и РСА K_2SbF_5 указывает на значительное расхождение в фиксировании точек фазовых переходов в диапазоне 260–123 К. Возможно, причина таких расхождений связана с исследованием разных образцов K_2SbF_5 : методом ЯКР изучалось поликристаллическое вещество, а для РСА из двух типов кристаллов были отобраны только кристаллы-двойники [115].

В спектре ЯКР $^{121,123}Sb$ соединения $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ при 77 К регистрируется только один сигнал слабой интенсивности 77.702 МГц. Методом ЯМР ^{19}F и 1H изучена динамика движения молекул воды и фторидных комплексов соединения. Установлена область температур (360–460 К) диффузионного движения ионов фтора, характерного для ионных проводников [110].

3.4.4. Соединение $(NH_4)_2SbF_5$

Данный комплекс [155, 163], входящий в состав изоструктурного при комнатной температуре ряда M_2SbF_5 ($M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) (табл. 17), является первым примером среди известных пентафторидоантимонатов(III) с аномальным изменением температурного коэффициента $\partial \epsilon^2 Qq / \partial T$ при 102.5–176.8 К (см. ниже) и максимальным по абсолютной величине значением температурного коэффициента $\partial \eta / \partial T = -16.08 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ при 77–276 К (рис. 43, линия 3) в спектре ЯКР $^{121,123}Sb$. Выше 276 К сигналы ЯКР атомов сурьмы не регистрируются. Наблюдается взаимосвязь температурных изменений параметров ЯКР $^{121,123}Sb$ с кристаллической структурой $(NH_4)_2SbF_5$. Согласно РСА [153, 154, 308] кристаллы $(NH_4)_2SbF_5$, строение которых изучено при температурах 311, 273, 213, 163, 143 и 123 К, в интервале

311–123 К испытывают четыре ФП при 293, 258, 168 и 142 К, которые проходят по схеме: $Cmcm \leftrightarrow C2/c \leftrightarrow C2/c \leftrightarrow P2_1/c \leftrightarrow P2_1/c$, где два ФП являются структурными, а два — изоструктурными с изменением угла моноклинности (сдвиговые деформации).

Необходимо отметить, что в структуре $(NH_4)_2SbF_5$ имеется два типа аммонийных групп. Группы $(NH_4)_I$ расположены на сравнительно коротком расстоянии 2.75 Å от атомов фтора. Они могут испытывать заторможенность вращения при низких температурах из-за наличия близко расположенных электроотрицательных акцепторов водородной связи. Группы $(NH_4)_{II}$ отстоят от атомов фтора больше, чем на 3 Å, и не должны испытывать влияния на свое произвольное вращение даже при низких температурах, поскольку движения групп NH_4 характеризуются довольно низким барьером активации ~2 ккал/моль.

При 311 К структура $(NH_4)_2SbF_5$ построена из ψ -октаэдрических $[SbF_5E]^{2-}$ анионов (одна связь $Sb-F$ равна 1.892 и четыре связи $Sb-F$ по 2.070 Å), которые посредством водородных связей объединены с катионами NH_4^+ в слои, параллельные плоскости xz . E -пары атомов сурьмы направлены наружу из слоев. Четыре атома фтора полиэдров SbF_5E соседнего слоя, симметрично окружая E -пару атома сурьмы на расстояниях $Sb \cdots F$ 3.80 Å, образуют его вторую координационную сферу. В этой области температур спектр ЯКР $^{121,123}Sb$ не регистрируется.

При понижении температуры от 311 до 273 К симметрия окружения атома сурьмы за счет небольшого разворота ($\sim 8^\circ$) комплекса $[SbF_5E]^{2-}$ вокруг его аксиальной оси понижается от C_{2v} до C_2 . Расстояния $Sb-F$ в основании группы SbF_5 и в группе E -пары разбиваются на пары и различаются внутри групп на 0.012 и 0.30 Å соответственно [308]. Происходит изменение и валентных углов в полиэдре атома сурьмы. В этой области температур начинается регистрация сигна-

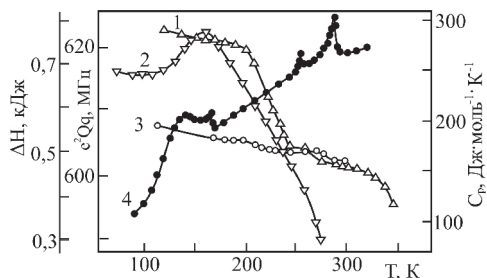


Рис. 43. Зависимость пик-пиковой ширины линий спектров ЯМР ^{19}F (1), 1H (3), e^2Qq ^{123}Sb (2) и теплоемкости (4) соединения $(NH_4)_2SbF_5$

лов ЯКР ^{123}Sb , параметр асимметрии ГЭП которых быстро растет от 5.2 % при 276 К до 6.7 % при 270 К, указывая на искажение электронной плотности атомов сурьмы с понижением температуры.

Данные РСА показывают, что симметрия окружения атомов сурьмы

в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ сохраняется при переходе от 273 до 213 К, однако при этом происходит перераспределение внутримолекулярных длин связей с незначительным дополнительным искажением полиэдров относительно исходных. При последующем понижении температуры от 213 до 163 К симметрия полиэдра атомов сурьмы понижается от C_2 до C_1 за счет смещения атомов Sb на 0.13 Å и атомов F на 0.15–0.27 Å. Понижение температуры до 123 К приводит к еще большему искажению полиэдра атомов сурьмы.

Кривая изменения параметра асимметрии ГЭП атомов сурьмы $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ в интервале 270–77 К, согласно спектру ЯКР ^{123}Sb , также указывает на возрастающее искажение электронной плотности с понижением температуры (табл. 19), происходящее монотонно, но не линейно. Параметр η изменяется от 6.7 % ($T = 270$ К) до 8.4 % ($T = 77$ К), слабо флуктуируя в области 240–100 К относительно линии, соединяющей эти две точки. Температурные коэффициенты $\partial\eta/\partial T$ изменяются от $-85.71 \cdot 10^{-3}$ до $-8.26 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ на участках 276–258 и 258–77 К соответственно, указывая, что наибольшая скорость в изменении электронной плотности атомов сурьмы достигается при $T > 258$ К.

Температурный коэффициент $\partial e^2Qq/\partial T$ атомов сурьмы в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ изменяет свои значения пять раз на участках температур 77–103, 103–168, 176–188, 200–253, 253–276 К. В области 103–168 К кривая ККВ атомов сурьмы представляет собой S-образную линию, температурный коэффициент которой меняется от -5.9 (77–103 К) до 117.7 (103–168 К) кГц·град $^{-1}$. Аномальное изменение частот ЯКР в соединениях, содержащих катионы NH_4^+ , наблюдали и другие авторы [379]. Нет сомнения в том, что две неэквивалентно расположенные в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ группы NH_4 вносят основной вклад в изменение ККВ атомов сурьмы в области 103–168 К. Представления об участии группы $(\text{NH}_4)_1$ в распределении электронной плотности в молекулах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ рассмотрены в [22, 102].

В [102, 163] установлено, что аномалии оптических свойств и диэлектрической проницаемости в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ при 145, 257 и 292 К обусловлены последовательностью дисторсионных фазовых переходов: ферроэластического при 145 К, суперионного при 257 К и не сегнетоэлектрического при 292 К. Используя терминологию [102], можно говорить о появлении многокомпонентного параметра порядка в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ с изменением температуры, разные компоненты которого проявляются при соответствующем фазовом переходе, а физический смысл каждой из компонент заключается в разных по типу поворотах групп $[\text{SbF}_5E]^{2-}$ вокруг оси C_4 и $(\text{NH}_4)_1$ вокруг оси C_3 исходной

ромбической ячейки. Влияние катионов на распределение электронной плотности атомов сурьмы в полиэдрах $[\text{SbF}_5\text{E}]^{2-}$ пентафторидоантимонатов(III) наглядно демонстрирует рис. 44 (обрыв линий ККВ соответствует температуре, выше которой сигналы ЯКР ^{123}Sb не регистрируются).

3.4.5. Соединения $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K, Rb}$) и $\text{M}_2\text{-xM}'_x\text{SbF}_5$ ($\text{M, M}' = \text{K, Rb, Cs, NH}_4$)

Данные соединения со смешанными катионами [215] имеют следующие особенности в спектрах ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ по сравнению со спектрами комплексных фторидов сурьмы(III) с однотипными катионами.

Во-первых, сигналы ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ пентафторидоантимонатов(III) смешанных металлов обнаруживают более высокую чувствительность к изменению температуры: интенсивность всех регистрируемых при 77 К сигналов ЯКР резко падает с повышением температуры. При $T > 120$ К для $\text{M}_x\text{M}'_{2-x}\text{SbF}_5$ и $T > 254$ К для $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ сигналы ЯКР ^{123}Sb для перехода $\pm(1/2-3/2)$ не фиксируются (температуру затухания

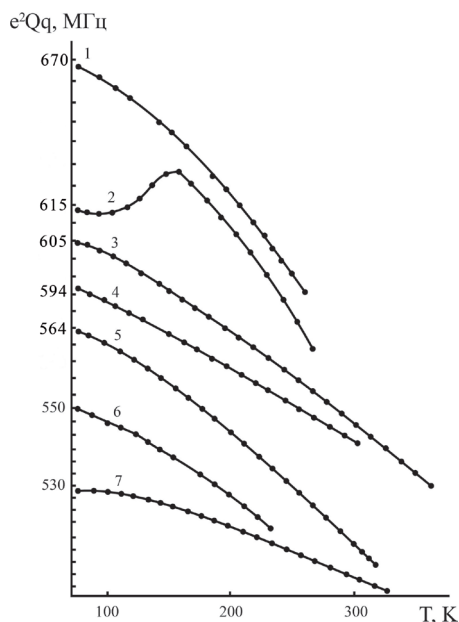


Рис. 44. Зависимость e^2Qq ^{123}Sb от температуры для $(\text{CN}_3\text{H}_4)_2\text{SbF}_5$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ (2), Rb_2SbF_5 (3), Cs_2SbF_5 (4), Tl_2SbF_5 (5), $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{SbF}_5$ (6) и Na_2SbF_5 (7)

сигналов других переходов см. в табл. 19), тогда как спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений M_2SbF_5 наблюдаются (в зависимости от катиона) в интервале температур от 77 до 290–400 К (рис. 44).

Во-вторых, спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K, Rb}$) при 77 К характеризуются сигналами средней интенсивности с шириной ~ 180 кГц, которые идентичны спектрам пентафторидоантимонатов(III) одноименных металлов (табл. 19), но имеют более высокую симметрию электрического поля на атомах сурьмы в полиэдрах $[\text{SbF}_5\text{E}]^{2-}$: параметр асимметрии ГЭП атомов сурьмы $\eta = 4.7\%$ в $\text{NaKSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

и 7.0 % в $\text{NaRbSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, а в M_2SbF_5 тот же параметр равен 17.5, 8.8 и 6.8 % для соединений с $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ соответственно.

Для безводного NaKSbF_5 в спектре ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ при 77 К был зафиксирован лишь один широкий сигнал ($\Delta\nu = 224$ кГц) слабой интенсивности с максимумом при 78.32 МГц, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической решетки при дегидратации $\text{NaKSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Этот вывод согласуется с тем фактом, что соединение NaKSbF_5 на воздухе неустойчиво и в течение нескольких минут возвращается в более стабильное состояние — исходный кристаллогидрат. Дегидратация соединения $\text{NaRbSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ приводит к резкому понижению симметрии электрического поля вокруг сурьмы ($\eta = 19.2$ %), тем не менее кристаллическая решетка NaRbSbF_5 оказывается более стабильной: соединение устойчиво на воздухе, а спектр ЯКР имеет такие же узкие сигналы средней интенсивности, как и кристаллогидрат.

Температурные изменения параметров ЯКР ^{123}Sb в спектрах соединений $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$) показаны на рис. 45, из которого видно, что сигналы ν_1 в обоих комплексах регистрируются в более узком температурном интервале, чем ν_2 . Различия температурных коэффициентов $\partial\eta/\partial T$ атомов сурьмы в $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$) (рис. 45, кривые 4), возможно, связаны с прочностью водородных связей, которые, как следует из анализа ИК-спектров [215], различны в этих соединениях.

В температурной зависимости частоты ЯКР ^{123}Sb ν_2 (рис. 45, кривые 2) соединений $\text{NaM}'\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ имеется четко выраженная точка

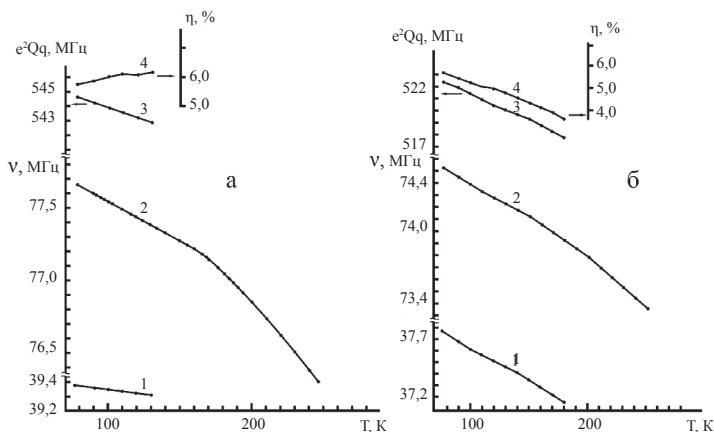


Рис. 45. Температурные зависимости параметров ЯКР ^{123}Sb для $\text{NaKSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{NaRbSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (б): $\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ (1); $\nu_2 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ (2); (в) e^2Qq/h (3) и η (4)

при 174 К ($M' = K$) и более размытая область 160–180 К ($M' = Rb$), где изменение частоты ЯКР происходит без разрыва, но с изменением температурного коэффициента $\partial\nu/\partial T$, характерным для ФП второго рода.

В-третьих, характерной особенностью спектров ЯКР $^{121,123}Sb$ твердых растворов $M_xM'_{2-x}SbF_5$ ($M, M' = K, Rb, Cs, NH_4$) по сравнению со спектрами ЯКР соединений M_2SbF_5 является резкий спад интегральных интенсивностей и уширение сигналов от 180 до > 1450 кГц в области концентраций $0.25 < x < 1.75$ (рис. 46, 47).

Величина разброса ГЭП, как показывает сравнение рис. 46 и 47, зависит от состава катионной пары: для пар катионов $K^+ - Rb^+$ (а также $Rb^+ - Cs^+$) широкие слабые линии ЯКР наблюдаются при всех значениях x , а для пар $M^+ - NH_4^+$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$) — только при $x = 0.25$ и 1.75 . В области концентраций $0.25 < x < 1.75$ сигналы ЯКР $^{121,123}Sb$ твердых растворов $M_x(NH_4)_{2-x}SbF_5$ ($M = K, Rb, Cs$) не регистрируются вследствие значительного уширения линий. Расчет значений η ГЭП на атомах сурьмы в анионах $[SbF_5E]^{2-}$ показывает, что симметрия ГЭП атомов сурьмы в твердых растворах, как и в соединениях $NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ ($M = K, Rb$), выше, чем в пентафторидоантимонатах(III) однородных металлов.

3.5. Спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ хлоридных, бромидных и иодидных комплексных соединений сурьмы(III)

Спектры ЯКР атомов сурьмы и галогенов в SbX_3 ($X = Cl, Br, I$) исследованы в ряде работ (табл. 20) [380, 386, 387]. На рис. 48 показана

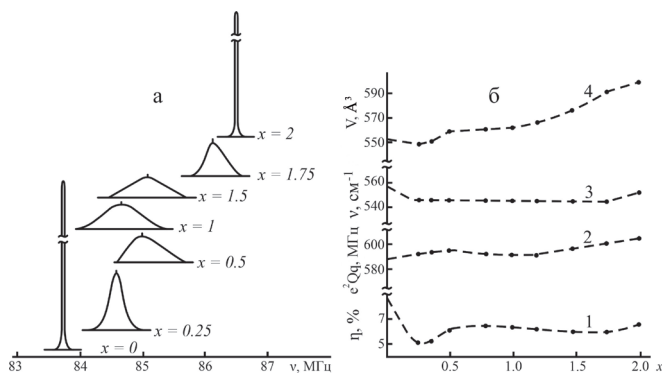


Рис. 46. Зависимость от x формы линии перехода $\nu_2 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ (а) и параметров ЯКР ^{123}Sb (б): η (1), e^2Qq/h (2), максимума частоты валентных колебаний связи $Sb-F$ в ИК-спектрах поглощения (3) и объема элементарной ячейки (4) для $K_{2-x}Rb_xSbF_5$

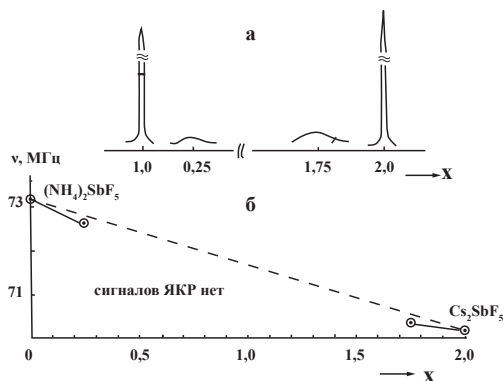


Рис. 47. Изменение частоты и формы линии ЯКР ^{121}Sb перехода $\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ при 77 K для $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SbF}_5$: $x = 0.1$ (а) и $x = 1.75$ (б)

зависимость числа несбалансированных р-электронов (U_p) и параметра асимметрии ГЭП атомов $^{121}\text{Sb}(\eta)$ в изотипном ряду тригалогенидов сурьмы(III), рассчитанных по спектрам ЯКР (табл. 18, 20), от разности электроотрицательности атомов галогена и сурьмы. С ростом электроотрицательности атомов галогена в ряду $\text{I} - \text{Br} - \text{Cl} - \text{F}$ наблюдается увеличение величин ККВ и U_p , которое коррелирует с возрастанием полярности связи в этом же направлении. Значение параметра асимметрии ГЭП атомов сурьмы возрастает в ряду $\text{SbI}_3 - \text{SbBr}_3 - \text{SbCl}_3$ и резко уменьшается в SbF_3 , указывая на повышение симметрии распределения электронной плотности в SbF_3 , что связано, вероятно, с упрочнением межмолекулярного взаимодействия в кристаллах SbF_3 по сравнению с SbX_3 , о чем свидетельствует анализ температурных коэффициентов $\partial\eta/\partial T$ атомов сурьмы в SbF_3 и SbCl_3 (раздел 3.1).

Из семейства галогенидных соединений сурьмы(III) [179, 238, 332, 388] методом ЯКР исследованы следующие

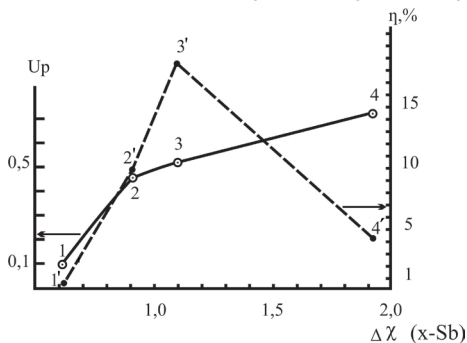


Рис. 48. Зависимость числа несбалансированных р-электронов (U_p) и параметра асимметрии ГЭП (η) атомов ^{121}Sb от разности электроотрицательности атомов галогена и сурьмы ($\Delta\chi$) в SbX_3 , где $X = \text{F}$ (4, 4'), Cl (3, 3'), Br (2, 2') и I (1, 1')

щие вещества: SbX_3 ($X = Cl, Br, I$), $NH_4Sb_2Cl_7 \cdot 2H_2O$, $MSbCl_4$ ($M = Rb, NH_4$), $M_3Sb_2X_9$ ($X = Cl, M = Cs, (CN)_3NH, (CH_3)_2NH_2$; $X = Br, M = K, R, Cs, NH_4$; $X = I, M = Rb, Cs, NH_4$), M_2SbCl_5 ($M = K, NH_4$) и $M_7Sb_3Br_{16}$ ($M = K, Rb, NH_4$). В табл. 20 приведены параметры спектров ЯКР $^{121,123}Sb$ для SbX_3 и хлоридных, бромидных и иодидных комплексных соединений сурьмы(III) [14, 100, 254, 257, 374, 380, 389–393, 395].

3.5.1. Дигидрат гептахлоридаантимоната(III) аммония $NH_4Sb_2Cl_7 \cdot 2H_2O$

В спектре ЯКР этого комплексного соединения при 77 К обнаружено девятнадцать сигналов в области 12–100 МГц, которые не идентифицированы по атомам хлора и сурьмы, значения их частот в [389] не приведены. Структура кристаллов $NH_4Sb_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ не установлена.

3.5.2. Тетрахлоридаантимонаты(III) $MSbCl_4$ ($M = Rb, NH_4$)

Согласно [389] эти соединения изотипны, их кристаллические структуры также неизвестны. Спектры ЯКР этих соединений описаны только для атомов ^{35}Cl при 77 К [389]. Соединения $MSbCl_4$ ($M = Rb, NH_4$) имеют мультиплетные сигналы ЯКР ^{35}Cl . Сигналы эха атомов ^{35}Cl в области 15 МГц, по мнению [389], относятся к атомам хлора мостиковых связей $Sb - Cl - Sb$, а при 40.0, 40.20 ($M = Rb$) и 40.10, 40.20 ($M = NH_4$) — к атомам ^{35}Cl концевых связей $Sb - Cl$. В соединении NH_4SbCl_4 обнаружен четвертый сигнал ЯКР ^{35}Cl при 29.70 МГц. Однако такая идентификация сигналов в спектрах ЯКР комплексных соединений $MSbCl_4$ ($M = Rb, NH_4$) требует, на наш взгляд, более убедительных доказательств, поскольку, как показано ниже, в данном частотном диапазоне регистрируются также и резонансные сигналы атомов сурьмы в других хлоридаантимонатах(III).

3.5.3. Нонагалогенидаантимонаты(III) $M_3Sb_2X_9$, одновалентных металлов и аммония

Представляют собой наиболее полно исследованную методом ЯКР группу соединений [14, 100, 254, 257, 353, 380, 389–392, 394]. Ниже рассмотрены параметры ЯКР атомов сурьмы и галогенов в комплексных соединениях $M_3Sb_2X_9$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = Cl, Br, I$), синтезированных нами из водных растворов [14, 100, 254, 395]. Сведения о спектрах ЯКР кристаллов $M_3Sb_2I_9$, выращенных из расплава, или имеют ряд отличий [353], указывающих на взаимосвязь способа получения вещества с его свойствами, или носят предварительный характер [391, 392].

По характеру спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ при 77 К галогенантимонаты(III) $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ делятся на две группы: соединения с $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), содержащие два типа полиэдров сурьмы в структурах, и соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [100, 395], полиэдры сурьмы в которых занимают одинаковые позиции (табл. 20).

Следует отметить, что степень искажения полиэдров сурьмы зависит от скорости охлаждения образца и состава соединения. Так, медленное (в течение двух-трех часов) замораживание поликристаллического вещества $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{SbF}_4$ приводит к большему искажению электронного облака сурьмы [99], а $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), наоборот, уменьшает его асимметрию (табл. 19, 20).

3.5.3.1. Спектры ЯКР $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Параметр асимметрии ГЭП, рассчитанный по синглетным спектрам ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}$ [14], Br [254, 257], I [100]), указывает на высокую аксиальную симметрию распределения электронной плотности на атомах сурьмы, которая повышается в ряду $\text{X} = \text{Cl} — \text{Br} — \text{I}$. В кристаллах $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ атомы сурьмы имеют аксиально симметричное электрическое поле ($\eta = 0$). Сдвиг ККВ атомов сурьмы в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ относительно ^{121}Sb в SbX_3 составляет 74 и 80 % для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, а для $\text{X} = \text{I} — 32$ % (табл. 20). Величина U_p в то же время монотонно понижается в ряду $\text{Cl} — \text{Br} — \text{I}$, что отражает увеличение заселенности p_x - и p_y -орбиталей атомов сурьмы относительно p_z -орбитали. При 77 К спектр ЯКР ^{35}Cl в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ состоит из одной линии (13.47 МГц), которая относится к конечным (см. ниже) атомам хлора связей $\text{Sb}—\text{Cl}$ (резонансные сигналы ^{35}Cl мостиковых атомов хлора должны иметь более низкую частоту, лежащую, видимо, за пределами возможности использованного спектрометра) и свидетельствует об их эквивалентности в анионе $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ [14]. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, ^{35}Cl соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ согласуется с кристаллической структурой $\alpha\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ [24], но противоречит интерпретации спектра ЯМР ^{205}Tl [336], предполагающей существование ионов TlCl_4^- и TlCl_5^{2-} в изоструктурном соединении $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3\text{Tl}_3\text{Cl}_9$.

На рис. 49 показана зависимость параметров ЯКР ^{121}Sb , ^{35}Cl от температуры в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, ход изменения которых противоречит теории Байера [378].

Выполненные исследования показывают (рис. 49, линия 2), что в интервале 77–293 К температурный коэффициент $\partial\nu/\partial T$ единственной в спектре ЯКР $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ частоты ^{35}Cl положителен ($0.68 \text{ кГц}\cdot\text{град}^{-1}$), как и частоты ЯКР конечного атома ^{81}Br в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (см. рис. 50), что позволяет однозначно отнести частоту при 13.47 МГц к конечному атому хлора.

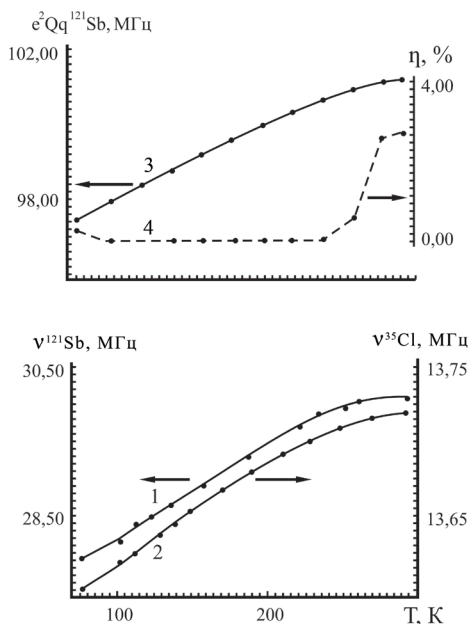


Рис. 49. Зависимость параметров ЯКР ^{121}Sb и ^{35}Cl в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ от температуры:
 $\nu_1 = \pm(3/2 \leftrightarrow 5/2) ^{121}\text{Sb}$, МГц (1);
 $\nu_2 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2) ^{35}\text{Cl}$, МГц (2);
 $e^2Qq ^{121}\text{Sb}$, МГц (3), и $\eta ^{121}\text{Sb}$, % (4)

Положительные температурные коэффициенты параметров ЯКР ^{121}Sb в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ указывают (рис. 49, линии 1, 3, 4), что атомы сурьмы, как и атомы хлора, образуют прочные связи в структуре соединения в области 77–293 К, удерживающие их от обычного «байеровского» усреднения ГЭП с ростом температуры. Электронная плотность в кристаллах $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ перераспределяется в зависимости от температуры таким образом, что атомы ^{121}Sb сохраняют аксиальную симметрию на участке от ~100 до 240 К, которая нарушается (понижается) в области 240–280 К. При 280–293 К па-

раметр η атомов сурьмы слабо увеличивается, интенсивность сигналов эха ^{121}Sb падает, и выше 293 К они не регистрируются.

Спектр ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ при 77 К соответствует двум типам атомов брома в структуре соединения (табл. 20). Высоочастотная линия ^{79}Br относится к концевому атому брома, а низкочастотная — к мостиковому атому Br в соответствии с теорией ЯКР. На рис. 50 представлены температурные изменения параметров ЯКР ^{123}Sb и ^{81}Br в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$.

В области 77–360 К ход изменения частот перехода ЯКР ^{81}Br концевому атому брома в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (рис. 50, линия 3) не согласуется с моделью Байера [378], поскольку имеет положительный температурный коэффициент ($\partial\nu_2/\partial T = 0.67 \text{ кГц}\cdot\text{град}^{-1}$), сопоставимый с аналогичным коэффициентом для атомов хлора в спектре ЯКР ^{35}Cl соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (рис. 49, линии 1, 2), в то время как частота, отвечающая мостиковым атомам брома (рис. 50, линия 4) уменьшается в соответствии с [378] ($\partial\nu_2/\partial T = -8.58 \text{ кГц}\cdot\text{град}^{-1}$).

Температурные зависимости ККВ и η атомов ^{123}Sb в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ также носят аномальный характер (рис. 50, линии 1, 2). Значения η показывают, что распределение электронной плотности на атомах сурьмы не меняется при 77–100 К, а затем медленно искажается до 270 К. Выше 300 К сигналы ^{123}Sb не регистрируются, хотя сигналы брома затухают при $T > 360$ К. Полученные данные свидетельствуют о наличии в области 100–270 К эффективного механизма, ответственного за перераспределение электронной плотности в структуре $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, который конкурирует с обычным байеровским тепловым усреднением ГЭП на ядрах Br и Sb. Вероятно, в кристаллах $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) при 77 К электронная плотность повышается в области мостиковых атомов галогенов, что приводит к уменьшению ГЭП

на ядрах сурьмы и концевых атомах брома. При нагревании этих комплексных соединений развитие тепловых движений вызывает ослабление связей $\text{Sb}-\text{Br}-\text{Sb}$ (частота ЯКР мостикового атома брома понижается) и перераспределение зарядовой плотности к атомам Sb и концевому атому Br и, как следствие, рост их частот ЯКР.

Соединение $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ представляет особый интерес благодаря возможности расчета параметров ЯКР (ККВ и η) как атомов сурьмы, так и атомов галогена по их спектрам ЯКР. Спектр ЯКР ^{127}I , спин ядра которого 5/2, обнаруживает при 77 К четыре линии, что отвечает наличию двух неэквивалентных позиций атомов йода в структуре $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [5, 319, 396]. Концевым атомам йода (расстояния $\text{Sb}-\text{I}$ 2.87 Å [5]) отвечают высокие частоты (130.65 и 208.67 МГц), а мостиковым атомам йода ($\text{Sb}-\text{I}-\text{Sb}$ 3.20 Å) — более низкие (67.80 и 103.29 МГц). Их параметры асимметрии ГЭП указывают на низкосимметричное по сравнению с атомами сурьмы (табл. 20) распределение электронной плотности,

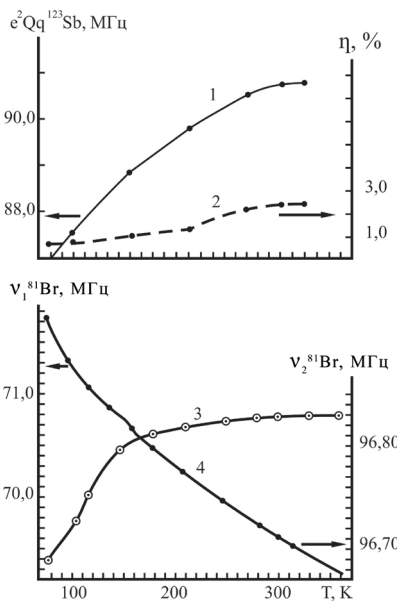


Рис. 50. Зависимость параметров ЯКР ^{123}Sb и ^{81}Br в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ от температуры: $e^2Qq^{123}\text{Sb}$, МГц (1) и $\eta^{123}\text{Sb}$, % (2), $\nu_2 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)^{81}\text{Br}$ (концевой), МГц (3); $\nu_1 = \pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)^{81}\text{Br}$ (мостиковый), МГц (4)

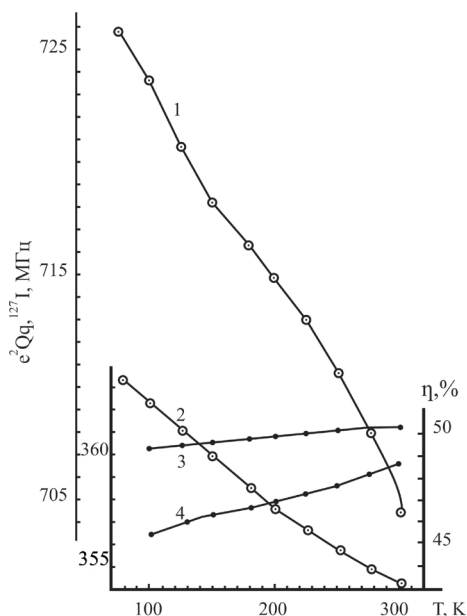


Рис. 51. Зависимость параметров ЯКР ^{127}I в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ от температуры: e^2Qq (MGц) $^{127}\text{I}_{\text{конц}}$ (1), $^{127}\text{I}_{\text{мост}}$ (2) и η (%) $^{127}\text{I}_{\text{конц}}$ (4), $^{127}\text{I}_{\text{мост}}$ (3)

которое при этом наиболее асимметрично на мостиковых атомах иода. Сдвиг ККВ концевых атомов иода в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ относительно SbI_3 при 77 К составляет 19, а мостиковых — 40 %.

В интервале температур 77–300 К все температурные коэффициенты частот ЯКР и константы квадрупольного взаимодействия атомов ^{127}I в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ имеют отрицательные (в соответствии с [378]), но разные величины: $\partial\nu_1/\partial T = -(7.17; 13.09; 3.36; 32.20)$ кГц·град $^{-1}$ (значения приведены для частот по мере их роста по табл. 20), а $\partial e^2Qq/\partial = -(96.28$ и $41.52)$ кГц·град $^{-1}$ для концевых и мостикового атомов иода соответственно (рис. 51).

Сравнение параметров ЯКР атомов галогенов в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обнаруживает сходство $\partial\nu/\partial T$ атомов $^{127}\text{I}_{\text{мост}}$ и $^{81}\text{Br}_{\text{мост}}$ переходов $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$, которые равны -7.17 и -8.58 кГц·град $^{-1}$. В то же время температурные изменения остальных, приведенных выше, параметров ЯКР ^{127}I для кристаллов $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ и $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) различны.

Параметры асимметрии η ГЭП, как мостикового, так и концевых атомов иода в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, увеличиваются с ростом температуры (рис. 51). При том значение $\partial\eta/\partial T$ концевых атомов иода ($13.90 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$) выше соответствующего параметра для мостикового атома иода ($4.03 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$), что свидетельствует о большем искажении симметрии распределения электронной плотности на концевом атоме иода по сравнению с мостиковым атомом иода с ростом температуры, что связано с меньшей прочностью связи $\text{Sb}-\text{I}-\text{Sb}$ в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ по сравнению со связями $\text{Sb}-\text{X}-\text{Sb}$ в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Эти данные согласуются с байеровским ходом температурной зависимости частоты ^{121}Sb в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (рис. 52), для которой $\partial\nu/\partial T = -4.58$ кГц·град $^{-1}$. Аналогичные кривые атомов сурьмы

в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) аномально возрастают с ростом температуры.

В области 150–180 К линия ККВ атомов $^{127}\text{I}_{\text{конц}}$ соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (рис. 51, линия 1) характеризуется изменением $\partial \epsilon^2 Qq / \partial T$ от -104.24 ($T = 77\text{--}150$ К) до -92.40 $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$ ($T = 150\text{--}300$ К). На кривой изменения частоты ЯКР ^{121}Sb (рис. 52) слабое отклонение угла наклона происходит при 160 К. Эти данные указывают, что в области ~ 160

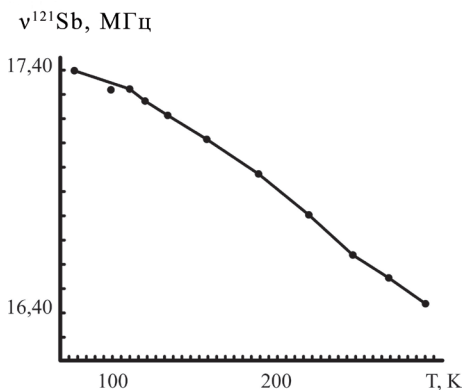


Рис. 52. Зависимость частоты ЯКР ^{121}Sb перехода $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ от температуры

К имеет место фазовый переход второго рода. Отметим, что в кристаллах $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, выращенных из расплава, также обнаруживается ФП второго рода [353], но он происходит в узком температурном интервале и при более низкой температуре ($T = 86 \pm 1$ К), а в спектре ЯКР ^{127}I проявляется в расщеплении высокочастотной линии на триплет.

Таким образом, согласно ЯКР-исследованию [395], во всех трех соединениях $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в области 77–300 К с ростом температуры происходит перераспределение электронной плотности на атомах сурьмы и галогенов. По степени проявления этого эффекта в температурных зависимостях ЯКР-параметров соединения располагаются в ряд: $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9 > \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 > \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, что коррелирует с ослаблением взаимодействия $\text{Sb}\text{--}\text{X}\text{--}\text{Sb}$ в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Прочность концевой связи $\text{Sb}\text{--}\text{X}$, судя по температуре затухания сигналов ЯКР [33], растет в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Соединение $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, полученное из водного раствора, претерпевает фазовый переход второго рода в области ~ 160 К.

3.5.3.2. Спектры ЯКР $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$). При 77 К спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, ^{79}Br и ^{121}I комплексных соединений $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) указывают на их сходное строение, мотив которого отличен от мотива структуры $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [100, 254]. Анионы $[\text{Sb}_2\text{X}_9]^{3-}$ в бромидных и иодидных комплексных соединениях содержат по два полиэдра сурьмы разной симметрии и девять неэквивалентных атомов галогенов (табл. 20). Полный спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ получен только для $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ и одного из двух неэквивалентных атомов Br в $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$. Резонансные частоты атомов сурьмы в $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$

($X = \text{Br, I; M} = \text{K, Rb, NH}_4$) лежат ниже 30 МГц, сигналы имеют низкую интенсивность. Для соединений $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ($\text{M} = \text{Rb, NH}_4$) найдены лишь по три (вместо десяти) сигнала ЯКР атомов сурьмы, что не позволяет произвести расчет ККВ и η . Сдвиг ККВ одного из двух неэквивалентных атомов ^{121}Sb в $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (для которого найдены сигналы эха пяти переходов ЯКР [254]) относительно SbBr_3 составляет 70 %, а в $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ относительно SbI_3 — 33 и 36 %. Это сопоставимо с аналогичными данными для атомов сурьмы в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). Однако анализ значений параметров асимметрии ГЭП атомов сурьмы указывает, что распределение электронной плотности в первых двух соединениях значительно отличается от аксиальной симметрии и находится в большей зависимости от природы катиона в соединениях $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Br, I; M} = \text{K, Rb, NH}_4$), чем от лиганда в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$).

Анализ значений ККВ и η [100] девяти неэквивалентных позиций атомов ^{127}I в структуре $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Rb, NH}_4$) показывает, что их можно объединить в две группы. Более высокие значения ККВ (867–995 МГц) характеризуют шесть концевых атомов иода в связях Sb-I , что согласуется с наличием двух типов атомов сурьмы в данных соединениях, а более низкие (452–496 МГц) — три мостиковых атомов иода Sb-I-Sb . Сдвиг ККВ $^{127}\text{I}_{\text{мост}}$ в комплексных соединениях относительно SbI_3 составляет 44–49 % (примерно как и в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$), а высокий параметр асимметрии (46–56 %) свидетельствует о низкосимметричном распределении электронной плотности на атомах ^{127}I .

Концевые атомы иода связей Sb-I в $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Rb, NH}_4$) также можно разделить на две группы, согласно данным [100]. Первую группу составляют три атома ^{127}I , которые имеют значения ККВ, превышающие величину ККВ атомов иода в SbI_3 на 5.7–11.9 % для $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ и 4.9–10.9 % для $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$. Эти атомы иода также характеризуются низкосимметричным распределением электронной плотности. Вторая группа из трех атомов иода имеет близкие к SbI_3 значения ККВ ^{127}I и наименьшие среди атомов иода величины параметра асимметрии ГЭП, свидетельствующие о более симметричном их окружении. Монотонное уменьшение η ГЭП в этих двух группах концевых атомов ^{127}I в $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ по сравнению с дискретным изменением η для $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, вероятно, является проявлением участия водородных связей в структуре аммонийного комплекса. Соединение $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ проявляет пьезоэлектрические свойства при $T < 298 \text{ K}$, указывая на наличие фазового перехода.

3.5.4. Пентахлоридоантимонаты(III) M_2SbCl_5 ($M = K, NH_4$)

Спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ пентахлоридоантимонатов(III) калия [14] и аммония [389] исследованы при 77 К и указывают на эквивалентность атомов сурьмы в их кристаллах (табл. 20) в соответствии с рентгеноструктурными данными [5]. Однако четыре сигнала ЯКР ^{35}Cl в спектре $(NH_4)_2SbCl_5$ при 23.98, 24.10, 24.30 и 24.62 МГц, найденные при 77 К, указывают на понижение симметрии кристаллов по сравнению с их строением при комнатной температуре: в структуре $(NH_4)_2SbCl_5$, согласно [5], имеется три разных по длине концевых связей $Sb-Cl$ (2.39, 2.58 и 2.69 Å).

Значения ККВ атомов ^{121}Sb в K_2SbCl_5 и $(NH_4)_2SbCl_5$ меньше, чем в $SbCl_3$, как и в аналогичных по составу пентафторидоантимонатах(III) калия и аммония относительно SbF_3 (табл. 19, 20), но их сдвиги намного больше и составляют 26.5 и 23.7 % соответственно (против 13.8 и 9.9 % в M_2SbF_5 , где $M = K$ и NH_4). Величина η атомов сурьмы в $(NH_4)_2SbCl_5$ точно не известна [389], а в K_2SbCl_5 ($\eta = 2.9$ %) она указывает, что симметрия электронной плотности в полиэдрах $SbCl_5E$ выше, чем в полиэдрах SbF_5E комплексов M_2SbF_5 ($M = K, NH_4$), и коррелирует с меньшим для K_2SbCl_5 средним искажением угла $Cl_{акс}SbCl_{эkv}$ (табл. 19, 20).

3.5.5. Гексадекагалогенидоантимонаты(III) $M_7Sb_3X_{16}$ ($X = Cl, M = Rb, NH_4$; $X = Br, M = K$)

Эти соединения исследованы недостаточно [9, 297], их кристаллические структуры неизвестны. Изучение колебательных спектров соединений $M_7Sb_3Br_{16}$ ($M = K, Rb$) позволило [297] предположить существование в их структурах полядерных комплексных анионов с октаэдрической координацией атомов брома атомами сурьмы. Анализ мёссбауэровских параметров $M_7Sb_3X_{16}$ [9] показал, что E -пара атомов сурьмы в этих соединениях находится в основном в $5s$ -состоянии, т. е. является стереохимически неактивной.

Спектр ЯКР $K_7Sb_3Br_{16}$, исследованный при 77 К в области 20–300 МГц, состоит из 44 сигналов слабой интенсивности, частоты которых находятся в диапазоне 27.36–130.46 МГц [254]. Использование известного [374, 380] соотношения квадрупольных моментов изотопов $Q^{79}Br / Q^{81}Br = 1.19707$ позволило авторам [254] установить принадлежность 38 сигналов ЯКР атомам брома, которые свидетельствуют о существовании в структуре $K_7Sb_3Br_{16}$ 19 неэквивалентных позиций атомов Br. Анализ частот ЯКР атомов ^{79}Br показывает наличие в структуре соединения не менее трех типов полиэдров атомов сурьмы, связям $Sb-Br$ которых, вероятно, отвечают сигналы ЯКР ^{79}Br с частотами

75.27–130.46 МГц, и связи Sb–Br–Sb с сигналами атомов брома при 37.96–40.50 МГц.

Шесть слабых сигналов ЯКР в $K_7Sb_3Br_{16}$ при 96.78, 71.48, 66.54, 64.99, 41.57 и 27.36 МГц, которые не удалось идентифицировать, вероятно, относятся к неэквивалентным атомам сурьмы. Такой сложный спектр ЯКР $K_7Sb_3Br_{16}$ и слабая интенсивность сигналов при 77 К указывают на полимерное строение соединения. При комнатной температуре сигналы ЯКР не регистрируются.

3.6. Основные закономерности спектральных параметров ЯКР $^{121,123}Sb$, ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I галогенидоантимонатов(III)

Анализ результатов исследования галогенидных комплексных соединений сурьмы(III) с одновалентными катионами методом ЯКР в диапазоне температур 77–400 К позволил выявить ряд характерных для данного семейства свойств и установить следующие закономерности их проявления в спектрах ЯКР указанных соединений.

1. Частоты ЯКР $^{121,123}Sb$ всех пяти переходов лежат в интервале 37–169 МГц фторидных, < 8–84 МГц хлоридных, < 6–99 МГц бромидных и < 4–25 МГц иодидных соединений сурьмы(III). Атомы галогенов в этих соединениях регистрируются при частотах: < 10–21 МГц $^{35,37}Cl$, 31–171 МГц $^{79,81}Br$, 67–288 МГц ^{127}I .

2. Интенсивность резонансных сигналов эха $^{121,123}Sb$ перехода $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ во всех фторидоантимонатах(III), в отличие от остальных галогенидоантимонатов(III), значительно возрастает в слабом магнитном поле (напряженностью не более двух эрстед), что происходит, вероятно, за счет упорядочения внутренних магнитных локальных полей в кристаллах этих соединений.

3. Ширина линии ЯКР $^{121,123}Sb$ $\Delta\nu$ составляет не более 150–180 кГц в комплексных фторидных соединениях сурьмы(III) с одновалентными однопипными катионами и резко уширяется до 1450 и более кГц при появлении статистического фактора в аналогичных по типу соединениях со смешанными катионами.

4. Величина ККВ, отражающая распределение электронной плотности в ближайшей окрестности квадрупольного атома в зависимости от природы химической связи, имеет в разных галогенных комплексных соединениях сурьмы(III) с одновалентными катионами следующие значения для ^{121}Sb при 77 К (e^2Qq , МГц): 406–562 — фторидо-, 97–282 — хлоридо-, 68–103 — бромидо- и 53–57 — иодиоантимонатов(III). По величине ККВ на атомах сурьмы галогены образуют ряд: $F \gg Cl > Br > I$.

5. Сдвиг ККВ атомов ^{121}Sb в галогенидоантимонатах(III) относительно той же величины в SbX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при 77 К зависит от состава и строения соединения и находится в следующих пределах (Δe^2Qq , МГц): а) фторидные комплексы: от -8.6 до $+36.3$ в $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$; от -25.8 до $+56.4$ в MSb_2F_7 ; от -13.5 до $+77.4$ в MSbF_4 ; от $+26.3$ до $+130$ в M_2SbF_5 ; б) хлоридные комплексы: от $+91$ до $+101$ в M_2SbCl_3 ; 286 в $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$; в) бромидные комплексы: от $+240$ до $+274$ в $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$; г) иодидные комплексы: от $+27$ до $+31$ в $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$.

6. Во фторидоантимонатах(III), полиэдры атомов сурьмы которых имеют конфигурацию SbF_3E , SbF_4E , SbF_5E и SbF_6E , число несбалансированных р-электронов атомов ^{121}Sb (U_p), рассчитанное по экспериментальным данным спектров ЯКР, изменяется от 0.755 до 0.563 , указывая на перераспределение заселенности р-орбиталей центрального атома. Соответствующие величины U_p в комплексных соединениях $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ составляют 0.133 ($X = \text{Cl}$); 0.093 – 0.140 ($X = \text{Br}$) и 0.077 – 0.078 ($X = \text{I}$).

7. Параметр асимметрии атомов сурьмы (η , %), характеризующий степень отклонения градиента электрического поля от аксиальной симметрии, изменяется в галогенидоантимонатах(III) от 0 до 36 % в зависимости от состава и типа структуры соединения. Атомы иода в соединениях $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), участвующие в образовании связей Sb-I и Sb-I-Sb , имеют $\eta = 14$ – 56 %.

8. Характер изменения параметров ЯКР галогенидных соединений сурьмы(III) от температуры (мультиплетность спектра, значения температурных коэффициентов частот ЯКР, ККВ и η , температуры затухания сигналов эха резонансных атомов) показывает, что:

- изоструктурность при комнатной температуре, наблюдаемая в рядах отдельных соединениях, может нарушаться при низких температурах;
- температурные коэффициенты $\partial e^2Qq/\partial T$ атомов сурьмы в комплексных соединениях сурьмы(III) имеют обычные отрицательные знаки, за исключением трех соединений — $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ на участке 103 – 168 К, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$);
- температурные коэффициенты $\partial\eta/\partial T$ $^{121,123}\text{Sb}$, в противоположность $\partial e^2Qq/\partial T$, зачастую имеют аномально положительные знаки и, вероятно, отражают увеличение вклада в ГЭП более удаленных атомов комплексных соединений сурьмы(III);
- фазовые переходы в соединениях сурьмы(III), как правило, являются переходами второго рода с размытыми температурными границами, сопровождающимися появлением в низкотемпературном диапазоне пьезоэлектрических фаз; несоизмерная фаза обнаружена в соединении K_2SbF_5 (260 – 150 К).

ГЛАВА 4

СПЕКТРЫ ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)

В разделах 1.2 и 1.6 описан синтез большой группы гетеролигандных комплексных соединений сурьмы(III), известные кристаллические структуры которых рассмотрены в разделе 2.2 и табл. 16. Настоящая глава посвящена анализу параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в комплексных соединениях сурьмы(III), содержащих, помимо атомов фтора, другие ацидолиганды (табл. 21).

Для исследования зависимости параметров ЯКР в комплексных соединениях от природы лигандов, окружающих центральный атом, в ИХ ДВО РАН был синтезирован ряд комплексных галогенсодержащих соединений сурьмы(III) и висмута(III) (табл. 14, 20 и 22).

4.1. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ молекулярных комплексных соединений фторида сурьмы(III)

Спектры ЯКР молекулярных комплексных соединений фторида сурьмы(III) с кислород- (DMSO, DMF, Gly) и азот- (Nic) донорными лигандами трех типов (2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2) исследованы при 77 К [35, 36, 51, 64], параметры ЯКР приведены в табл. 18 в сравнении с фторидом сурьмы(III).

Соединение $(\text{SbF}_3)_2\text{dmsO}$ проявляет свойства пьезоэлектрика при $T < 298$ К. Отметим, что кристаллические структуры соединений $\text{SbF}_3(\text{Gly})$ [64], $\text{SbF}_3(\text{Nic})_2$ [51] и $(\text{SbF}_3)_2\text{Gly}$ [67] (раздел 2.2) изучены только при комнатной температуре.

Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ аддуктов $(\text{SbF}_3)_2\text{L}$ и $(\text{SbF}_3)_2\text{L}$, где $\text{L} = \text{DMSO}$, Gly , являются дублетными и соответствуют наличию в структуре соединений двух кристаллографически неэквивалентных позиций атомов сурьмы, которые имеют разные значения ККВ, отличаясь друг от друга, видимо, прочностью связи $\text{Sb}-\text{O}$. Разные знаки сдвигов ККВ отражают изменения заселенности p -орбиталей атомов сурьмы, отражаемые величиной U_p [33]. В аддукте $(\text{SbF}_3)_2\text{dmsO}$ увеличивается заселенность p_z -орбитали обоих атомов сурьмы по сравнению с атомами сурьмы в SbF_3 . В соединении $(\text{SbF}_3)_2\text{Gly}$ рост заселенности p_z -орбиталей наблюдается только на одном атоме сурьмы, в то время как на втором атоме происходит увеличение заселенности p_x - и p_y -орбиталей. Электронная плотность на атомах сурьмы в молекулярных соединениях $2\text{SbF}_3\text{L}$ имеет более низкую симметрию относительно фторида сурьмы(III).

Молекулярные соединения типа 1 : 1 состава SbF_3L ($\text{L} = \text{DMSO}$, DMF , Gly , Ac) характеризуются синглетными при 77 К спектрами ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, параметры которых зависят от лиганда (табл. 18). Рост заселенности p_z -орбитали атома сурьмы относительно атома Sb в SbF_3 происходит только в соединении $\text{SbF}_3(\text{dmf})$.

Сигналы ЯКР атомов сурьмы в аддукте типа 1 : 2 состава $\text{SbF}_3(\text{dmsO})_2$ не регистрируются. Соединение $\text{SbF}_3(\text{Nic})_2$ имеет синглетный спектр ЯКР, указывающий на равноценность позиций атомов сурьмы в структуре. Атомы Sb в этом соединении отличаются от атомов сурьмы в рассмотренных выше аддуктах наиболее симметричным распределением электронной плотности ($\eta = 2.5\%$).

Методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ исследованы три соединения, являющиеся продуктами замещения атомов фтора во фториде сурьмы(III): $\text{SbF}(\text{SeO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{SbF}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbF}(\text{OH})\text{HSO}_4$ [236]. Согласно данным PCA [236], координационный полиэдр атома сурьмы в структуре $\text{SbF}(\text{SeO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ имеет конфигурацию искаженного октаэдра (тип AX_5E по Гиллеспи [300]). Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединения при комнатной температуре не регистрируется, а при 77 К он является мультиплетным (табл. 18), указывая на существование фазового перехода в веществе при $T < 298$ К. Аналогичное по составу соединение $\text{SbF}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ не обнаруживает сигналов эха атомов сурьмы при 77 К, а соединение $\text{SbF}(\text{OH})\text{HSO}_4$ имеет синглетный спектр, параметры которого даны в табл. 18.

Спектры ЯКР оксофторидных соединений сурьмы(III), также являющихся продуктами замещения атомов фтора в SbF_3 , рассмотрены в следующем разделе.

4.2. Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ оксофторидных комплексных соединений сурьмы(III)

При частичном гидролизе SbF_3 были получены две модификации SbOF [5], спектры ЯКР которых не исследованы. В синтезированном аддукте оксофторида сурьмы(III) с глицином $\text{SbOF}(\text{Gly})$ сигналы ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ не обнаружены даже при 77 К [64]. В случае Sb_2O_3 атом сурьмы кубической фазы (сенармонтит), в структуре которой все углы в полиэдре SbO_3E равны между собой, характеризуется большим значением e^2Qq и малым (или близким к нулю) параметром асимметрии [374]. В полиэдре SbO_5E , обнаруженном в структуре ромбической фазы (валентините), все углы отличаются друг от друга, а атом сурьмы, согласно спектру ЯКР, имеет значительно меньшую ККВ и большой параметр η , который свидетельствует о его низкосимметричном окружении (табл. 18).

Кристаллы оксофторида сурьмы(III) $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, основой структуры которых при комнатной температуре являются полимерные слои из четырех разных полиэдров сурьмы $\text{Sb}(1)\text{F}_4E$, $\text{Sb}(2)\text{F}_3OE$, $\text{Sb}(3)\text{O}_4E$ и $\text{Sb}(4)\text{FO}_3E$ [25], имеют при 77 К сложный по мультиплетности спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, состоящий из 20 линий [138], параметры которого приведены в табл. 18. Значения ККВ атомов $^{121,123}\text{Sb}$ и параметра асимметрии ГЭП увеличиваются в ряду $\text{Sb}_1 \rightarrow \text{Sb}_4$. Число несбалансированных р-электронов (U_p) растет от 0.680 для Sb_1 и Sb_2 до 0.806 для Sb_4 , указывая на уменьшение заселенности p_x - и p_y -орбиталей в ряду этих атомов сурьмы.

Сопоставление данных РСА [25, 28] и ЯКР [138] для $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ (табл. 18) показывает, что почти линейная зависимость наблюдается только между величинами η ГЭП атомов сурьмы и отклонением аксиального угла от 180° в полиэдрах $\text{Sb}(1-4)$, которые имеют значения (град) 27.6; 33.8; 38.3 и 40.4 соответственно. На этом основании и было проведено отнесение параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соответствующим неэквивалентным полиэдрам $\text{Sb}(1-4)$ в структуре $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$.

При комнатной температуре в $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ регистрируются семь слабых сигналов эха, по частотам которых невозможно рассчитать ККВ и η ГЭП атомов сурьмы. Следует отметить, что атомы сурьмы в $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, как и в SbF_3 , характеризуются расщеплением линий ЯКР 121,123 перехода $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ в нулевом магнитном поле при 77 К.

Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ аддукта $\text{Sb}_2\text{OF}_4(\text{ur})_2$ в области 77–365 К является дублетным [43], что согласуется с кристаллической структурой [41], содержащей полиэдры сурьмы $\text{Sb}(1,2)\text{F}_2\text{O}_2E$ в ближайшем окружении. Отнесение параметров ЯКР по полиэдрам сурьмы $\text{Sb}(1)$

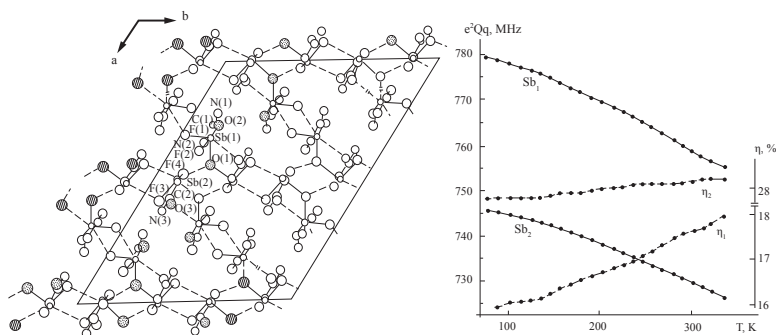


Рис. 53. Проекция кристаллической структуры на плоскость ab и температурная зависимость параметров ЯКР ^{123}Sb (e^2Qq и η) для $\text{Sb}_2\text{O}_4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2$

и $\text{Sb}(2)$ проведено, исходя из сопоставления значений параметров асимметрии ГЭП с данными РСА [33]: атому сурьмы с $\eta = 26.7\%$ соответствует наибольшее искажение аксиального угла (155.4°) в полиэдре $\text{Sb}(2)\text{F}_2\text{O}_2E$, а атому сурьмы с $\eta = 17.4\%$ — меньшее искажение такого же угла (165.7°) в полиэдре $\text{Sb}(1)\text{F}_2\text{O}_2E$. С этими величинами коррелируют и значения разности между расстоянием $\text{Sb}-\text{F}$ в правильном полиэдре и кратчайшим расстоянием в данном соединении (ΔR_1), но не отклонение от 180° угла $\text{F}_{\text{акс}}\text{SbF}_{\text{акс}}$ в ψ -тригонально-бипирамидальных полиэдрах сурьмы SbX_4E ($\Delta\omega_2$) [33]. Распределение электронной плотности на атомах сурьмы в $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{ur})_2$ значительно отличается от аксиальной симметрии, как и в $\text{Sb}_3\text{O}_7\text{F}_5$, о чем свидетельствуют значения $\eta = 15\text{--}28\%$. Сдвиг ККВ ^{121}Sb относительно атомов сурьмы в SbF_3 составляет $-(50.2\text{--}71.7)$ МГц. Величина U_p [33] указывает, что заселенность p_x - и p_y -орбиталей обоих атомов сурьмы в $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{ur})_2$ меньше, чем в SbF_3 .

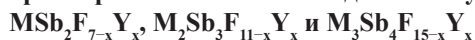
Температурная зависимость параметров ЯКР ^{123}Sb (e^2Qq и η) для $\text{Sb}_2\text{O}_4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2$ представлена на рис. 53 [43]. С повышением температуры интенсивность сигналов ЯКР постепенно падает, и выше 365 K сигналы затухают. Изменения ККВ обоих кристаллографически неэквивалентных атомов сурьмы носят «байеровский» характер. В то же время параметры асимметрии ГЭП (η_1 и η_2) с ростом температуры постепенно возрастают, что противоречит данным, приведенным в работе [378]. Подобное поведение параметра η (наличие положительных температурных коэффициентов $\partial\eta/\partial T$) обнаружено в ряде фторидных соединений сурьмы(III) и может быть объяснено существованием сильных межмолекулярных взаимодействий в структуре $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{ur})_2$ в соответствии с данными РСА [41].

Следует также отметить, что степень искажения полиэдров сурьмы в $Sb_2OF_4(ur)_2$, как и в ряде галогенантимонатов(III) (раздел 2), зависит от времени охлаждения образца: медленное охлаждение сопровождается большим искажением электронного окружения атомов сурьмы. Так, понижение температуры кристаллов $Sb_2OF_4(ur)_2$ в течение 120 мин. приводит к другим по сравнению с табл. 18 (охлаждение в течение 20 мин.) значениям $\eta_{1,2} = 16.3$ и 27.6% [43].

Параметры ЯКР $^{121,123}Sb$ молекулярных комплексных соединений сурьмы(III) с никотинамидом (Nic) и ацетамидом (Ac) при 77 К, представленные в табл. 18, указывают на эквивалентность атомов комплексообразователя в их элементарных ячейках.

В оксофторидных комплексах состава MSb_2F_4OY ($M = Na, K, Rb, Cs$; $Y = Cl, Br, I, SCN$) и $(NH_4)_3Sb_7F_5I_3O$ не обнаружено сигналов ЯКР ни атомов $^{121,123}Sb$, ни резонансных атомов галогенов [138]. Это может быть свидетельством полимерного их строения, которое требует подтверждения. При синтезе соединений MSb_2F_4OY они легко образуют механические смеси с гептафторидоантимонатами(III) MSb_2F_7 , сигналы ЯКР $^{121,123}Sb$ которых хорошо детектируются, и ранее им был приписан состав MSb_2F_6Cl [3, 14]. Сигналы ЯКР $^{121,123}Sb$ в соединении $Cs_2Sb_4F_{10}O(SCN)_2$ не регистрируются [91].

4.3. ЯКР параметры комплексных соединений сурьмы(III)



Согласно табл. 15, 16 фторидные аналоги соединений состава $MSb_2F_{7-x}Y_x$, $M_2Sb_3F_{11-x}Y_x$ и $M_3Sb_4F_{15-x}Y_x$, параметры ЯКР $^{121,123}Sb$ которых приведены в табл. 21, имеются только у отдельных гепталигандных комплексных соединений сурьмы(III).

Из группы гепталигандных комплексных соединений $Sb(III)$ $MSb_2F_{7-x}Y_x$ ($Y = O, Cl, Br, I, C_2O_4$) спектры ЯКР исследованы для $RbSb_2F_5C_2O_5$ [270]. В этом соединении, согласно спектру ЯКР $^{121,123}Sb$, дублетность которого сохраняется и при 298 К, атомы сурьмы резко отличаются друг от друга, а также от атомов сурьмы в изученных ранее MSb_2F_7 , по симметрии распределения электронной плотности (см. значения η в табл. 19, 21). В то же время величины U_p для $RbSb_2F_5C_2O_5$ [33] указывают на сходство атомов сурьмы между собой по заселенности p_x - и p_y -орбиталей. Сдвиг ККВ атомов $Sb_{1,2}$ в $RbSb_2F_5C_2O_5$ происходит в одном направлении относительно ККВ атомов сурьмы в SbF_3 , что нетипично для MSb_2F_7 . Меньшие при 298 К значения параметров ЯКР $^{121,123}Sb$ (e^2Qq и η) относительно 77 К предполагают их «байеровское» изменение в этом

температурном интервале.

Спектры ЯКР соединений MSb_2F_4YO ($M = K, Rb, Cs$; $Y = Cl, Br, I$) при 77 К не регистрируются (таб. 21) (см. раздел 4.2).

Известно одно соединение состава $Rb_2Sb_3F_{11-x}Y_x$ ($Y = SeO_4$) (табл. 16). При 77 К в спектре ЯКР $^{121,123}Sb$ $Rb_2Sb_3F_9SeO_4$ [287] найдены три набора линий для трех неэквивалентных атомов сурьмы, имеющих в элементарной ячейке соединения (табл. 21). Атомы сурьмы в $Rb_2Sb_3F_9SeO_4$ характеризуются разной степенью отклонения электронной плотности от аксиальной симметрии и большей заселенностью p_x - и p_y -орбиталей атомов сурьмы [33].

Соединение $K_3Sb_4F_{12}(SCN)_3$ имеет сложное строение, о чем свидетельствует его спектр ЯКР $^{121,123}Sb$ [91]: при 77 К обнаружено десять сигналов слабой интенсивности, максимумы которых имеют значения 73.37; 73.84; 78.81; 80.00; 83.64; 85.23; 89.09; 94.09; 94.70 и 97.13 МГц. Сравнение этих данных с частотами ЯКР $^{121,123}Sb$ в исследованных фторидоантимонатах(III) позволяет предположить, что сигналы эха в $K_3Sb_4F_{12}(SCN)_3$ относятся к переходам $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ ядер ^{121}Sb и $\pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ ядер ^{123}Sb пяти неэквивалентных позиций атомов сурьмы в кристалле. Соединение начинает разлагаться при нагревании выше 120 °С.

4.4. Спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ тридека- и ноналигандных комплексных соединений сурьмы(III)

Тридека- ($M_4Sb_3F_{13-x}Y_x$) и ноналигандные ($M_3Sb_2F_{9-x}Y_x$) комплексные соединения сурьмы(III) не имеют фторидных аналогов (см. табл. 15, 16). В табл. 21 приведены их параметры ЯКР $^{121,123}Sb$.

Соединение $K_4Sb_3F_7Cl_6$ относится к группе тридекалигандных комплексных соединений сурьмы(III). Этому веществу ранее [3, 10] ошибочно была приписана формула $K_3Sb_2Cl_4F_5$, поскольку обычно соединение $K_4Sb_3F_7Cl_6$ из раствора кристаллизуется в смеси с другими хлоридными и хлорофторидными соединениями, составы и спектры ЯКР которых в тот момент не были исследованы. Сложные спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ разных по синтезу образцов $K_4Sb_3F_7Cl_6$, с непостоянным числом регистрируемых линий (иногда более 20), не удавалось идентифицировать. Определение кристаллической структуры $K_4Sb_3F_7Cl_6$ [243] показало наличие трех неэквивалентных атомов сурьмы в элементарной ячейке соединения. Сигналы эха атомов ^{35}Cl , входящих во внутреннюю сферу комплексного аниона [10, 243], не регистрируются на частотах выше 15 МГц. При $T < 298$ К соединение $K_4Sb_3F_7Cl_6$ проявляет пьезоэлектрические свойства, указывая на наличие фазового перехода.

К группе ноналигандных комплексных соединений сурьмы(III) $M_3Sb_2F_{9-x}Y_x$ относятся следующие вещества: $M_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot M_3SbCl_6$ ($M = Rb, Cs$) [5, 242], $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$, $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ [5] и $M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ ($M = Rb, Cs, NH_4$) [277], параметры ЯКР $^{121,123}Sb$ которых приведены в табл. 21.

В спектрах ЯКР $^{121,123}Sb$ изоструктурных соединений $M_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot M_3SbCl_6$ ($M = Rb, Cs$), содержащих полиэдры сурьмы двух типов $Sb(1)F_3Cl_3E$ и $Sb(2)Cl_6E$ (см. раздел 2.2), регистрируются сигналы только одного вида атомов сурьмы — Sb_1 (табл. 21) [246]. Этот факт подтверждает наличие и при 77 К в данных соединениях атомов Sb_2 с высокосимметричным окружением, как и при комнатной температуре [5], поскольку спектр ЯКР не фиксируется для тех атомов, вокруг которых градиент электрического поля отсутствует или очень мал. Параметры η атомов Sb_1 в соединениях рубидия и цезия близки между собой и указывают на меньшее отклонение в распределении электронной плотности от аксиальной симметрии, чем в SbF_3 .

В комплексных соединениях $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ и $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$, согласно данным PCA (см. раздел 2.2), атомы сурьмы образуют полиэдры двух типов. Сравнение синглетного спектра ЯКР $^{121,123}Sb$ для $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$, в структуре которого имеются только полиэдры SbF_3O_3E , с дублетным — для $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ [262], имеющим полиэдры SbF_3O_3E и SbF_3O_2E , позволяет сделать однозначное отнесение частот ЯКР $^{121,123}Sb$ в соединении с катионом рубидия (табл. 21). Смещения ККВ атомов сурьмы в $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ относительно такой же величины в SbF_3 происходят в противоположных направлениях. Заселенность p_z -орбитали атомов сурьмы в полиэдре SbF_3O_3E больше, чем в SbF_3O_2E или в $Sb(1)F_3Cl_3E$ [33].

Изоструктурные при комнатной температуре соединения $M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ ($M = Rb, Cs, NH_4$) также относятся к группе нонагалогенантимонатов(III). Кристаллическая структура $(NH_4)_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ содержит шесть разных позиций атомов сурьмы, образующих два типа полиэдров SbF_4O_2E и SbF_3O_3E (рис. 24а) [277]. Параметры PCA в них изменяются в пределах: $\Delta R_1 = 0.62-0.97 \text{ \AA}$, а $\Delta \omega_3 = 6.5-11.0^\circ$ [33].

Спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ соединений $M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ при 77 К (табл. 21) имеют сложную мультиплетную структуру, отвечающую четырем ($M = Rb, Cs$ [3]) и трем ($M = NH_4$ [278]) вместо шести, согласно данным PCA [277], позициям атомов сурьмы в ячейке, и широкие линии слабой интенсивности. Параметры η ГЭП атомов сурьмы изменяются в пределах 1.2–11.3 %. По характеру сдвига ККВ атомы сурьмы делятся на две группы: один из четырех атомов Sb имеет меньшую ККВ отно-

сительно SbF_3 , а три других — большие, что свидетельствует о разной заселенности р-орбиталей четырех неэквивалентных при 77 К атомов сурьмы в $\text{M}_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$. Поскольку мультиплетность спектров ЯКР при 77 К этих соединений не согласуется с их строением при комнатной температуре, то очевиден вывод о наличии фазового перехода в $\text{M}_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$ при $T < 298$ К. Изоструктурные фазовые переходы первого рода обнаружены при исследовании диэлектрических свойств в кристаллах $\text{M}_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$ ($M = \text{Rb}, \text{NH}_4$) в области 240–260 К [102, 281–284]. Соединения $\text{M}_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) являются пьезоэлектриками при $T < 298$ К [3].

4.5. Тетралигандные комплексные соединения сурьмы(III) $\text{MSbF}_{4-x}\text{Y}_x$

Тетрафторидоантимонаты(III) со смешанными лигандами представляют собой наиболее обширную группу среди гетеролигандных соединений сурьмы(III) (табл. 16), исследованную методом ЯКР, параметры которых приведены в табл. 21.

4.5.1. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb MSbFY}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$; $Y = \text{PO}_4$)

При 77 К спектры отвечают одной позиции атомов сурьмы в элементарной ячейке кристаллов [293]. Сдвиг ККВ атомов ^{121}Sb в этих соединениях относительно ККВ атомов сурьмы в SbF_3 составляет 55–135 МГц в зависимости от природы катиона. Величина $U_p = 0.546\text{--}0.656$ [33] показывает, что заселенность p_x - и p_y -орбиталей атомов сурьмы в соединениях $\text{MSbFPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выше, чем в соединениях MSbF_4 . Степень отклонения в распределении электронной плотности на атомах сурьмы от аксиальной симметрии в фосфатофторидоантимонатах(III) составляет 2.0–10.7% и также указывает на существующую катионную зависимость (табл. 21). Соединение $\text{RbSbFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T < 298$ К проявляет свойства пьезоэлектрика.

4.5.2. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb MSbF}_2\text{Y}_2$ ($Y = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{C}_2\text{O}_4, \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7, \text{HPO}_4$) и $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

При 77 К спектры являются, как правило, синглетными, указывая на эквивалентность позиций атомов сурьмы в элементарной ячейке кристаллов. Исключение составляет дублетный спектр ЯКР соединения $\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в элементарной ячейке которого имеется два неэквивалентных атома сурьмы [36, 287]. Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в этих

комплексных соединениях зависят от природы как катиона, так и ацидолиганда (табл. 21).

В соединениях MSbF_2SO_4 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{MSbF}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) значение ККВ центрального атома выше (табл. 21), чем в SbF_3 (табл. 18). Величина U_p 0.738–0.765 [33] свидетельствует о большей, чем в соединениях MSbFY_3 и MSbF_4 , заселенности p_z -орбитали атомов сурьмы. Распределение электронной плотности на атомах сурьмы в MSbF_2SO_4 и $\text{MSbF}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно искажено относительно аксиальной симметрии ($\eta = 17.4\text{--}23.0\%$). Большой параметр асимметрии ГЭП в $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ ($\eta = 20.3\%$) коррелирует с разностью между расстоянием Sb-F в правильном полиэдре и кратчайшим расстоянием в данном соединении (величина $\Delta R_1 = 1.11 \text{ \AA}$), указывающей на значительное искажение октаэдрического полиэдра SbF_2O_4E . В $\text{KSbF}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ параметр ГЭП ($\eta = 17.4\%$) взаимосвязан прежде всего с угловым искажением, показывающим отклонение от угла 180° $F_{\text{акс}}\text{SbF}_{\text{акс}}$ в ψ -тригонально-бипирамидальном полиэдре SbF_2O_2E ($\Delta\omega_2 = 29.1^\circ$), но не с величиной $\Delta R_1 = 0.29 \text{ \AA}$ [33] (табл. 21; см. также главу 2, табл. 12, 13).

Сдвиг ККВ ^{121}Sb в аналогичных по составу соединениях $\text{MSbF}_2\text{SeO}_4$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{MSbF}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$) относительно ККВ атомов сурьмы в SbF_3 имеет противоположное направление, свидетельствующее об ином ($U_p = 0.688\text{--}0.710$ [33]) и более симметричном ($\eta = 6.3\text{--}12.7\%$) распределении электронной плотности по p -орбиталям атомов сурьмы. Наименьший параметр асимметрии ГЭП ($\eta = 1.6\%$) имеет атом сурьмы в соединении $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$, содержащем полиэдры SbF_2O_3E с $\Delta R_1 = 0.60 \text{ \AA}$ (табл. 21; см. также табл. 13). Величина U_p для $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ характеризует наибольшую среди соединений MSbF_2Y_2 заселенность p_x - и p_y -орбиталей [33].

4.5.3. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений MSbF_3Y ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{NCS}, \text{H}_2\text{PO}_4$)

При 77 К спектры являются синглетными (атомы сурьмы занимают эквивалентные позиции в элементарной ячейке), кроме триплетного (элементарная ячейка содержит три структурно неэквивалентных типа атомов сурьмы) для соединения CsSbF_3NCS , а их параметры меняются в зависимости от состава катионной и анионной подрешеток [3, 36, 91, 293] (табл. 21). Атомы сурьмы во всех соединениях типа MSbF_3Y характеризуются величиной ККВ, значения которой меньше, чем в SbF_3 : сдвиг $e^2Qq = 2.9\text{--}87 \text{ МГц}$. Число несбалансированных p -электронов (U_p) центрального атома в MSbF_3Y меняется в пределах 0.612–0.727, а параметр $\eta = 2.8\text{--}25.1\%$. Диапазон изменений

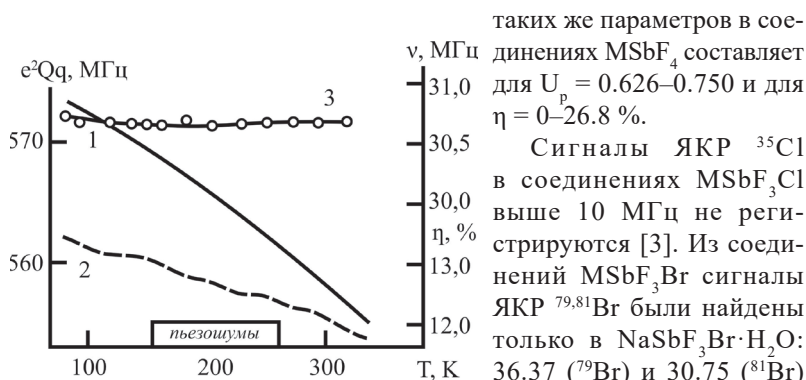


Рис. 54. Зависимость e^2Qq ^{123}Sb (1) и η (2) атомов сурьмы, частоты ЯКР ^{81}Br ν (3) атомов брома от температуры в $\text{NaSbF}_3\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

таких же параметров в соединениях MSbF_4 составляет для $U_p = 0.626\text{--}0.750$ и для $\eta = 0\text{--}26.8\%$. Сигналы ЯКР ^{35}Cl в соединениях MSbF_3Cl выше 10 МГц не регистрируются [3]. Из соединений MSbF_3Br сигналы ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ были найдены только в $\text{NaSbF}_3\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$: 36.37 (^{79}Br) и 30.75 (^{81}Br) МГц [254].

Температурная зависимость параметров ЯКР ^{123}Sb и ^{81}Br изучена в соединениях $\text{NaSbF}_3\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br},$

NO_3), MSbF_3Cl ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и MSbF_3Br ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NH}_4$) [244, 245, 257]. Температуры затухания сигналов ^{123}Sb в комплексах MSbF_3Y лежат выше 310 К, кроме $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (268 К). На рис. 54 показаны изменения параметров ЯКР для $\text{NaSbF}_3\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Анализ температурных изменений e^2Qq в комплексах MSbF_3Y свидетельствует о том, что они хорошо описываются моделью Байера [378]. Их температурные коэффициенты имеют значения от -62 до $+116$ $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$, диапазон изменения которых заметно отличается от аналогичных коэффициентов для атомов сурьмы в соединениях MSbF_4 , характеризующихся в основном величинами от -104.6 до $+205.6$ $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$ [33]. В соединениях $\text{NaSbF}_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, MSbF_3Y ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) в области $\sim 180\text{--}250$ К наблюдаются небольшие изменения температурных коэффициентов $\partial e^2Qq/\partial T$, указывающих на фазовые переходы второго рода. Обнаружены также изменения температурных коэффициентов $\partial\eta/\partial T$ атомов сурьмы в этих соединениях, причем в более широких интервалах температур (рис. 55). Причины перераспределения электронной плотности в этих соединениях неизвестны.

Наличие молекул H_2O в $\text{NaSbF}_3\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению водородных связей $\text{OH}\cdots\text{Br}$, которые, вероятно, вносят основной вклад в ГЭП на атомах $^{79,81}\text{Br}$. Как видно из рис. 54 (линия 3), частота ^{81}Br практически постоянна в области 77–310 К. От 77 до 157 К ход изменения частоты ^{81}Br имеет слабо выраженную тенденцию к понижению значений ($\Delta\nu = 90$ кГц). Незначительный рост частоты на участке

температур 157–310 К можно отнести за счет водородных связей в молекуле $\text{NaSbF}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в результате развивающегося теплового движения. С повышением температуры интенсивность сигнала ЯКР атомов брома снижается, и выше 310 К сигнал становится ненаблюдаемым.

Более детально проанализирован спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ для CsSbF_3Cl в области 77–330 К [245]. Расчеты показали, что температурное изменение ККВ атомов сурьмы описывается в рамках модели Байера [378] по следующему уравнению (10):

$$(e^2Qq_{zz})_{\text{exp}} = (e^2Qq_{zz})_{\text{Bayer's}} + \sum B_n T^n \quad (10),$$

где $B_0 = 27.913 \cdot 10^{-2}$; $B_1 = 43.413 \cdot 10^{-4}$; $B_2 = -13.349 \cdot 10^{-5}$; $B_3 = -23.253 \cdot 10^{-9}$.

В то же время температурная зависимость параметра асимметрии η атомов сурьмы в CsSbF_3Cl отличается от «байеровской» (рис. 55, линия 8). Возможно, что в CsSbF_3Cl в области 77–330 К имеет место перераспределение электронной плотности на атомах сурьмы, приводящее к изменению значений η , связанное, по всей видимости, с проявлением объемных эффектов кристалла.

Пьезоэлектрические свойства проявляют соединения CsSbF_3Y ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{NCS}$) и $\text{NaSbF}_3\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{NO}_3$) при $T < 298$ К. Области существования пьезоэлектрических фаз совпадают с температурами небольших изменений на кривых зависимости η от температуры (рис. 54, линия 2; рис. 55, линия 8).

4.5.4. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Y}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{C}_2\text{O}_4, \text{HPO}_4$)

При 77 К спектры, как правило, являются дублетными (элементарная ячейка их кристаллов имеет два структурно неэквивалентных вида атомов сурьмы) (табл. 21). Исключение составляют соединения $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{C}_2\text{O}_4$ с синглетными спектра-

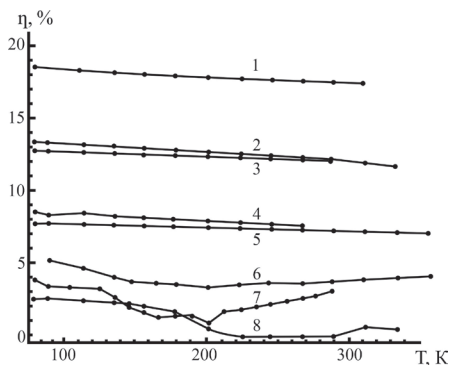


Рис. 55. Температурная зависимость параметра асимметрии η ГЭП атомов сурьмы в соединениях $\text{NaSbF}_3\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Y} = \text{Cl}$ (2), Br (3), NO_3 (4); MSbF_3Cl , где $\text{M} = \text{K}$ (5), Cs (8), NH_4 (7); MSbF_3Br , где $\text{M} = \text{Cs}$ (1) и NH_4 (6)

ми ЯКР, указывающими, что элементарная ячейка данных кристаллов состоит из эквивалентных атомов сурьмы [3, 262, 269, 275, 287]. Анализ параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ этих соединений показал (табл. 21), что сдвиг ККВ в соединениях относительно SbF_3 происходит как в одну, так и в другую сторону в диапазоне от -14.5 до $+67.9$ МГц и зависит от состава соединения. Симметрия распределения электронного поля на атомах сурьмы отражается в значениях $\eta = 0-12.5$ %. Наиболее искаженное электрическое поле имеет один из двух неэквивалентных атомов сурьмы в $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{HPO}_4$ ($\eta = 34.7$ %). Заселенность p_z -орбиталей характеризуется величиной $U_p = 0.638-0.752$ [33].

Исследована температурная зависимость частот ЯКР ^{121}Sb в $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$), которая имеет сходный характер для соединений с катионами K^+ и Rb^+ , отличающийся от аммонийного соединения [279] (рис. 56).

По данным ЯКР, атомы сурьмы соединений $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) сохраняют две неэквивалентные позиции в элементарной ячейке в области $77-320$ К. Наблюдаемое монотонное понижение резонансных частот с ростом температуры (рис. 56а) находится в согласии с теорией Байера [378]. Температурные коэффициенты $\partial\nu/\partial T$ для атомов Sb_1 и Sb_2 несколько отличаются друг от друга, разность частот $\Delta\nu$ с ростом температуры уменьшается от 0.68 МГц при 77 К до 0.39 МГц при 320 К. Близкий к линейному характер зависимостей $\nu(T)$ свидетельствует о сохранении локальной симметрии окружения резонансных атомов сурьмы в этом диапазоне температур для $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$). Экстраполируя ход изменения частот ЯКР (рис. 56а), можно ожидать их слияние в области $400-410$ К.

Спектр ЯКР ^{121}Sb $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$ указывает на наличие в структуре соединения двух неэквивалентных положений атомов Sb_1 и Sb_2 в области $77-314$ К (рис 56б). Выше 320 К в спектре ЯКР $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$

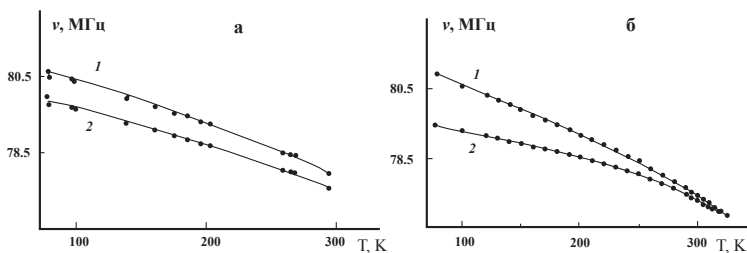


Рис. 56. Температурная зависимость частот ЯКР ^{121}Sb перехода $\pm(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ для $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$ (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{F}_6\text{SO}_4$ (б)

наблюдается одна линия. Такое поведение $\nu(T)$ характерно для фазовых переходов второго рода. В области 229–258 К было зафиксировано также изменение мультиплетности в спектре ЯКР: обнаружены сигналы эха атомов Sb_3 слабой интенсивности, частота которых имела среднее значение между сигналами для Sb_1 и Sb_2 , что может быть вызвано частичным разупорядочением кристаллической решетки в указанной области температур.

Пьезоэлектрические свойства при $T < 298$ К проявляют соединения $Rb_2Sb_2F_6HPO_4$, $(NH_4)_2Sb_2F_6SO_4 \cdot H_2O$ и $K_2Sb_2F_6SeO_4 \cdot H_2O$. Характерной особенностью спектра ЯКР $^{121,123}Sb$ в $Rb_2Sb_2F_6HPO_4$, кроме того, является расщепление линий на переходе $\pm(3/2 \leftrightarrow 5/2)$ в нулевом внешнем магнитном поле, что свидетельствует о наличии в кристаллах вещества локальных магнитных полей.

Таким образом, мультиплетность и параметры спектров ЯКР $^{121,123}Sb$ тетралигандных комплексных соединений сурьмы(III) находятся в зависимости от состава как катионной, так и анионной подрешеток. Диапазон изменений величин ККВ, η и U_p , характеризующих состояние электронной плотности и меру ее отклонения от аксиальной симметрии на атомах сурьмы в гетеролигандных фторидоантимонатах(III), является более широким, чем в гомолигандных тетрафторидоантимонатах(III).

4.6. Спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ пента- ($M_2SbF_3Y_2$ и $M_2SbF_2Y_3$) и гексалигандных ($M_3SbF_3Y_3$ и $M_3SbF_2Y_4 \cdot nH_2O$) комплексных соединений сурьмы(III)

Изучены спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ двух типов пенталигандных ($M_2SbF_3Y_2$ и $M_2SbF_2Y_3$) и двух типов — гексалигандных ($M_3SbF_3Y_3$ и $M_3SbF_2Y_4 \cdot nH_2O$) комплексных соединений сурьмы(III), в которых отношения $F : Sb = 2$ и 3 (табл. 21).

4.6.1. Соединения $M_2SbF_2Y_3$

ЯКР-исследование хлорофторидных комплексных соединений $M_2SbF_2Cl_3$ ($M = Rb, Cs, NH_4$) описано в работе [246]. Соединения с катионами Rb^+ и Cs^+ изоструктурны [5]. Атомы сурьмы в элементарной ячейке занимают две неэквивалентные позиции с координационными октаэдрическими полиэдрами: деформированными $Sb(1)F_3Cl_3E$ и практически правильными $Sb(2)Cl_6E$ [5]. В спектрах ЯКР этих соединений регистрируются сигналы только одного вида атомов сурьмы — Sb_1 , поскольку вокруг атомов Sb_2 градиент электрического поля отсутствует или очень мал (табл. 21).

В кристаллической структуре $(\text{NH}_2)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ атомы сурьмы также занимают два кристаллографически независимых положения, но их координационные полиэдры — иного строения [5]. Дублетный при 77 и 298 К спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ этого соединения однозначно указывает на существование двух неэквивалентных положений атомов сурьмы в элементарной ячейке, которые находятся в низкосимметричном окружении [246] (табл. 21).

Сигналы ЯКР ^{35}Cl выше 10 МГц в $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) не обнаружены.

Анализ изменения значений ККВ и параметра η ГЭП атомов сурьмы в хлорофторидных октаэдрических полиэдрах показывает, что эти величины зависят от отношения $\text{Cl} : \text{F}$. Так, в полиэдрах $\text{SbF}_3\text{Cl}_3\text{E}$ ($\text{Cl} : \text{F} = 1$), обнаруженных в структуре $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{F}_6\text{Cl}_3 \cdot \text{M}_3\text{SbCl}_6$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) (глава 2, табл. 13), параметр асимметрии η мал, а ККВ имеет примерно одинаковый сдвиг относительно аналогичных значений для SbF_3 и SbCl_3 , независимо от природы катиона комплексного соединения (табл. 18, 21). В двух неэквивалентных полиэдрах $\text{SbCl}_4\text{F}_2\text{E}$, которые со-

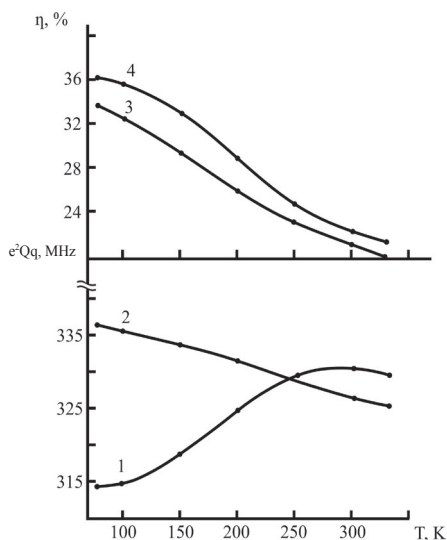


Рис. 57. Температурная зависимость констант квадрупольного взаимодействия (ККВ или e^2Qq) и параметров асимметрии градиента электрического поля (η) атомов сурьмы в $(\text{NH}_2)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$: 1 и 2 — ККВ для Sb_1 и Sb_2 ; 3 и 4 — η для Sb_2 и Sb_1 соответственно

составляют основу структуры $(\text{NH}_2)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ (глава 2.2, табл. 13), отношение лигандов $\text{Cl} : \text{F} = 2$. Значения η обоих сортов атомов сурьмы достигают 33–36 %, а величины ККВ сдвигаются ближе к значениям для SbCl_3 (табл. 21; см. также табл. 20).

На рис. 57 показана температурная зависимость параметров ЯКР ^{121}Sb в $(\text{NH}_2)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ [246]. Кривая изменения e^2Qq атомов Sb_1 имеет минимум (314.4 МГц) при 77 К и максимум (330.4 МГц) при 285 К, что противоречит теории Байера [378]. Подобная аномальная температур-

ная зависимость ККВ атомов сурьмы зафиксирована в соединении $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ (рис. 43), но при более низких температурах (110–168 К). Для интерпретации положительной температурной зависимости ККВ атомов Sb_1 в $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ необходимо в первую очередь выяснить влияние аммонийных групп на градиент электрического поля атомов сурьмы, которые занимают четыре неэквивалентные позиции в кристаллической решетке соединения.

Анализ температурной зависимости параметров асимметрии ГЭП атомов сурьмы в $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ указывает на существование для Sb_2 слабой и для Sb_1 более заметно выраженной аномалии в области 250 К (рис. 57, линии 3 и 4). Сопоставление этих данных с температурами, при которых происходит изменение $\partial e^2\text{Qq}/\partial T$, позволяет сделать вывод о существовании в $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ размытого фазового перехода в области 250–285 К.

Поскольку в температурных зависимостях параметров ЯКР этого соединения нет скачкообразных изменений, а также отсутствует резкое уширение линий ЯКР, то данный переход можно отнести к фазовому переходу второго рода.

Соединения $\text{M}_4\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$), также относящиеся к типу $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Y}_3$, имеют при 77 К синглетные спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, параметры η которых указывают на более симметричное распределение электронной плотности на атомах сурьмы, чем в $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ (табл. 21). Большой параметр η ГЭП на атоме сурьмы в аммонийном комплексе, вероятно, вызван напряжением в структуре соединения за счет образования дополнительных водородных связей.

4.6.2. Соединения $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{Y}_2$

Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединений $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6, \text{CN}_4\text{H}_8$) и $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{SeO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) являются синглетными [3, 36, 98, 287], а их параметры зависят от природы катиона и ацидолиганда (табл. 21). В соответствии с разными кристаллическими структурами соединений $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{CN}_3\text{H}_6$), содержащими соответственно полиэдры SbF_3O_3E (ψ -одношапочный октаэдр), SbF_3O_2E (ψ -октаэдр) и SbF_3OE (ψ -тригональную бипирамиду) (см. раздел 2.2, табл. 12, 13), сдвиг ККВ атомов сурьмы относительно такой же величины в SbF_3 составляет –14,0, 50,4 и 23,9 МГц. Число U_p [33] показывает, что p_z -орбиталь атома сурьмы является наиболее заселенной в полиэдре SbF_3O_3E , который составляет основу структуры $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$. Значения параметра асимметрии η ГЭП атомов сурьмы в соединениях $\text{M}_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{H}_4, \text{Na}$) коррелируют с рентгеноструктурной характеристикой формы их полиэдров ΔR_1 (табл. 21): атомы сурьмы в более искаженном полиэдре SbF_3O_2E

($\Delta R_1 = 1.02 \text{ \AA}$) имеют большой ГЭП ($\eta = 23.5 \%$). Отсутствие корреляции между η и рентгеноструктурными характеристиками ($\Delta R_1, \Delta\omega_{2,4}$) полиэдра SbF_3OE ($M = \text{CN}_3\text{H}_6$) (табл. 21), вероятно, связано с вкладом в ГЭП $^{121,123}\text{Sb}$ водородных связей, имеющихся в структуре [276].

В соединении $(\text{CN}_4\text{H}_8)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ величина $\eta = 0$, что соответствует аксиальной симметрии в распределении электронной плотности на атоме сурьмы(III). Такой же параметр η обнаружен и в соединении $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ в области 120–320 К [98] (рис. 58). Нулевой параметр асимметрии на атоме сурьмы в широком температурном интервале свидетельствует о прочных межмолекулярных связях в структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$. В температурной зависимости ККВ этого соединения никаких аномалий не обнаружено. Изучение диэлектрической проницаемости и электропроводности в области 77–300 К выявило аномалии при 175 и 263 К [102]. Поскольку общий ход температурной зависимости ККВ и η от T не объясняет обнаруженные в [102] аномалии, потребовалось изучение изменения времени спин-спиновой релаксации (T_2) [98] для ядер ^{121}Sb (рис. 58, линия 3). В зависимостях $T_2(T)$ имеются участки, указывающие на изменения механизма, дающего основной вклад в релаксацию. Весь диапазон температур от 77 до 300 К можно разбить на три области: 77–180 К, где происходит уменьшение T_2 , 180–260 К — постепенное удлинение времени спин-спиновой релаксации, и 260–300 К — понижение времени T_2 , что свидетельствует о наличии анизотропии внутренних движений в $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ в изученном интервале температур.

В области температур 160–230 К в $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ наблюдаются пьезоэлектрические шумы, регистрируемые осциллографом ЯКР-спектрометра и указывающие на отсутствие центра симметрии в кристаллической структуре соединения.

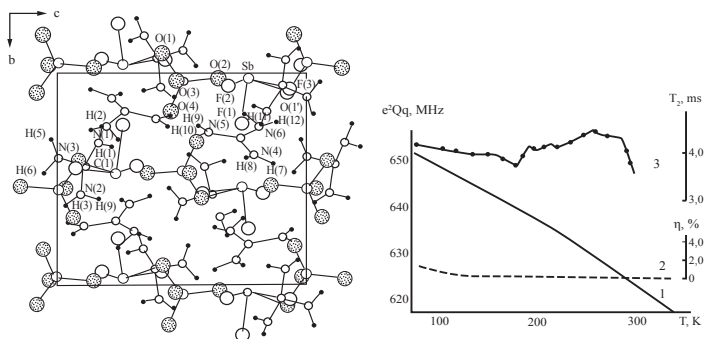


Рис. 58. Температурные зависимости e^2Qq ^{123}Sb (1), η (2) и времени спин-спиновой релаксации T_2 ^{121}Sb (3) для $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$

4.6.3. Гексалигандные соединения $M_3SbF_2(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Na, Cs; n = 2; 3$) и $M_3SbF_3(NO_3)_3$ ($M = Rb, NH_4$)

Имеют синглетные спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ (табл. 21). В соединениях $M_3SbF_2(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ сдвиг ККВ атомов ^{121}Sb относительно ККВ в SbF_3 достаточно велик и составляет 77.3–114 МГц, а в соединениях $M_3SbF_3(NO_3)_3$ электронное распределение на атомах сурьмы иное, и сдвиг ККВ находится в пределах от –10.5 до +1.5 МГц. Атомы сурьмы в оксалафторидоантимонатах(III) характеризуются большей заселенностью p_x - и p_y -орбиталей по сравнению с нитратофторидоантимонатами(III).

В соединении $(NH_4)_7Sb_2F_7(SeO_4)$, относящемся к типу $M_7Sb_2F_{13-x}Y_x$, сигналы ЯКР $^{121,123}Sb$ выше 10 МГц не регистрируются.

Таким образом, пенталигандные комплексные соединения сурьмы(III) имеют в основном синглетные спектры ЯКР $^{121,123}Sb$, параметры которых зависят как от отношения атомов F и ацидолигандов, так и от природы ацидолигандов и катиона. Частотный интервал сдвига ККВ атомов сурьмы в этих соединениях относительно такой же величины в SbF_3 шире (от –14 до 222 МГц), чем в гомолигандных пентафторидоантимонатах (7–121 МГц). Параметр асимметрии ГЭП на атомах сурьмы в гетеролигандных комплексах $M_2SbF_{5-x}Y_x$ изменяется также в большем диапазоне (0–24 %) по сравнению с M_2SbF_5 (0–19 %). В гексалигандных соединениях $M_3SbF_{6-x}Y_x$ параметр асимметрии η атомов сурьмы изменяется в более узких границах (2–7 %), как и сдвиг ККВ относительно SbF_3 (от –10.5 до +114 МГц), по сравнению с пенталигандными соединениями сурьмы(III).

4.7. Основные закономерности изменения параметров ЯКР $^{121,123}Sb$ в гетеролигандных комплексных соединениях сурьмы(III)

Исследования спектров ЯКР в гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединениях сурьмы(III) с одновалентными катионами и сравнение их параметров с аналогичными данными для гомолигандных галогенидоантимонатов(III) (глава 3) позволяют обобщить полученные экспериментальные результаты по следующим позициям:

1) частоты ЯКР $^{121,123}Sb$ в гетеролигандных комплексных соединениях сурьмы(III) регистрируются в более широком диапазоне 36–181 МГц, чем во фторидоантимонатах(III) (37–169 МГц), зависят от строения соединений, природы ацидолигандов (Y) и соотношения Y : F, а в однотипных комплексах — и от природы катиона. Сигналы ЯКР атомов

сурьмы наблюдаются в области (МГц): 48–181 в оксо-, 39–159 в хлоро-, 43–149 в бромо-, 47–166 в нитрато-, 46–171 в сульфато-, 46–158 в селенато-, 42–164 в оксалато-, 36–153 в фосфатофторидоантимонатах(III). Интервал изменения величины ККВ ^{121}Sb при 77 К лежит в пределах 314–592 МГц, что в 1.78 раза превышает аналогичную величину для фторидных соединений сурьмы(III) (406–562 МГц);

2) в ряде гетеролигандных соединений (в 10 из 90 исследованных) сигналы ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ не были обнаружены, вероятно, из-за образования высокосимметричных полиэдров атомов сурьмы(III), что не характерно для фторидоантимонатов(III);

3) сигналы ЯКР ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I в гетеролигандных соединениях сурьмы(III) выше 10 МГц, как правило, не регистрируются, что указывает на повышенную ионность связи $\text{Sb} - \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Исключение составляет $\text{NaSbF}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором обнаружены сигналы ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br , — это дает основание предположить, что основной вклад в ГЭП атомов брома соединения, вероятно, вносят водородные связи $\text{OH} \cdots \text{Br}$;

4) амплитуда сигналов ЯКР атомов сурьмы в гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединениях сурьмы(III), в отличие от фторидоантимонатов(III), как правило, не изменяется под действием слабого магнитного поля, что свидетельствует о большей упорядоченности внутренних локальных полей в кристаллах этих веществ;

5) ширина линии ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в гетеролигандных фторидоантимонатах(III) обычно больше, чем в однотипных фторидоантимонатах(III), и в зависимости от состава соединения изменяется от 180 до 800 кГц;

6) сдвиг ККВ атомов ^{121}Sb в гетеролигандных фторидоантимонатах(III) относительно той же величины в SbF_3 составляет (МГц): в $\text{SbF}_{3-x}\text{Y}_x$ от 54 до 103; в $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ от –54 до 37; в $\text{SbF}_3 \cdot n\text{L}$ от –17 до 43; в $\text{MSb}_2\text{F}_{7-x}\text{Y}_x$ от –20 до 64; в $\text{MSbF}_{4-x}\text{Y}_x$ от –18 до 136; в $\text{M}_2\text{SbF}_{5-x}\text{Y}_x$ от –14 до 222 и в $\text{M}_3\text{SbF}_{6-x}\text{Y}_x$ от –10 до 114;

7) Число несбалансированных р-электронов (величина U_p), рассчитанное по экспериментальным значениям ККВ ^{121}Sb , показывает, что изменение заселенности p_x -, p_y - и p_z -орбиталей атомов сурьмы в гетеролигандных фторидоантимонатах(III) происходит в пределах $U_p = 0.428\text{--}0.806$ против $U_p = 0.563\text{--}0.755$ для комплексных фторидов сурьмы(III);

8) параметр асимметрии (η , %), найденный из спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$, указывает, что симметрия распределения электронной плотности на атомах сурьмы в гетеролигандных комплексных соединениях сурьмы(III) изменяется в тех же пределах (0–36 %), что и в фторидоантимонатах(III);

9) анализ изменений температурных параметров спектров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в гетеролигандных фторидоантимонатах(III) показывает, что ход температурных кривых $e^2Qq(T)$ атомов сурьмы происходит в соответствии с моделью Байера. Исключение составляет соединение $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$, в котором «байеровские» температурные коэффициенты $\partial e^2Qq/\partial T$ атомов сурьмы изменяются в более узких пределах (от -62 до 116 $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$), чем в однотипных по составу гомолигандных фторидоантимонатах(III) (от -10 до 205 $\text{кГц}\cdot\text{град}^{-1}$). Фазовые переходы в гетеролигандных фторидоантимонатах(III) так же, как и в гомолигандных комплексных соединениях сурьмы(III), относятся к переходам второго рода с размытыми температурными границами;

10) изучение методом ЯКР галогенидосодержащих трехвалентных соединений сурьмы (атомы $^{121,123}\text{Sb}$) и висмута (атомы ^{209}Bi , табл. 21) выявило две характерные особенности. Во-первых, значения параметра асимметрии ГЭП на атомах Bi(III) находятся в диапазоне $21-84\%$ и намного превышают величины η для атомов Sb в однотипных по составу соединениях сурьмы(III). Это обусловлено в первую очередь большими размерами электронного остова атома Bi(III) , наличием у него свободных $5f$ - и $6d$ -орбиталей с низкими энергиями, что усиливает способность d - и f -электронов атомов одной группы к участию в гибридизации связей по мере перехода сверху вниз по Периодической таблице. Во-вторых, сигналы ЯКР ^{209}Bi для соединений висмута(III) часто не наблюдаются даже при 77 K . Отсутствие сигналов ЯКР может быть обусловлено рядом причин, основными из которых являются сферическое распределение электронной плотности относительно квадрупольного ядра, высокая плотность дефектов в кристалле, повышенная концентрация парамагнитных примесей в веществе [374]. Для соединений висмута(III) это связано прежде всего с более характерной по сравнению с соединениями сурьмы(III) реализацией координационного числа 6 [397], образованием правильной октаэдрической конфигурации и, как результат, нулевым ГЭП на ядрах атомов висмута.

ГЛАВА 5

ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)

Сурьма известна с древних времен. В алхимических знаниях она считалась магнитом для извлечения ртути из других металлов и, таким образом, являлась ключевым компонентом в ряде рецептов создания философского камня. По-французски слово «антимоний» звучит как «против монахов». Есть легенда о том, что в XV веке настоятель одного из монастырей в Баварии, заметив, как свиньи с удовольствием поглощают остатки получившегося вместо философского камня и выброшенного им во двор порошка на основе природного минерала, решил подкормить этим «питательным камнем жизни» своих монахов. К сожалению, люди погибли. Сраженный своей неудачей, игумен и дал сурьме такое название — антимониум, а химики начали жаркий спор о свойствах сурьмы, то есть «развели антимонию». Такую версию изложил в своем произведении «Камень жизни» Я. Гашек [398]. Правда, есть и другие названия этого элемента. Название элемента в русском языке — «сурьма» — по-видимому, происходит от турецкого слово «сюрме», что переводится как «чернение бровей», для которого с давних времен использовали соединения сурьмы.

Н. Лемери, французский химик, был первым, кто провел обширные научные исследования химического состава минерала, известного как антимонит, в поисках полезных лекарств, завершившиеся представлением в 1707 году трактата «*Traité de líAntimoine*»,

содержащего описание всех изменений, которым подвергался минерал в результате растворения, сублимации или модификации его свойств [399]. Спустя более пяти веков активного использования соединений сурьмы нельзя сказать, что ее влияние на биоту досконально изучено и мнения ученых об экотоксикологических свойствах этого элемента пришли к общему знаменателю. Тридцать лет назад, в силу отсутствия достаточного количества исследований, считалось, что мутагенные, канцерогенные и тератогенные риски соединений сурьмы, если они вообще существуют, не очень важны [400]. Основанием для привлечения внимания к сурьме в середине 1990-х годов послужило появление вызывающих обеспокоенность сведений о воздействии этого элемента на человека, например теории о зависимости синдрома внезапной детской смерти от образования токсичных газов в результате микробной деградации сурьмянистых антипиренов в матрасах для детских кроваток [401]. И хотя последующие исследования [402, 403] эту теорию не подтвердили, экспоненциальный рост количества экспериментальных исследований в последнее десятилетие обусловлен расширением предметной области за счет включения в нее все новых аспектов проникновения Sb в среду обитания человека. К настоящему времени опубликовано значительное количество работ об элементе Sb и его миграции в естественной среде, однако многие ключевые аспекты — химический состав соединений, глобальный круговорот элемента, биологическая функция — остаются недостаточно изученными. Настоящая глава не претендует на полный и безусловный охват темы, связанной с биологической активностью соединений сурьмы(III) и проблемой загрязнения сурьмой, но дает представление о состоянии мирового и отечественного научного дискурса на современном этапе развития науки и производства, что может быть полезным для дальнейших целенаправленных исследований значения этого металлоида для здоровья человека и экосистем.

5.1. Сурьма в окружающей среде

В природе сурьма концентрируется в каменных углях, а также в составе минералов в комплексных рудах и осадочных породах. Иногда она встречается в свободном виде, но обычно ее получают из руд антимонита (Sb_2S_3) и валентинита (Sb_2O_3). Из четырех возможных степеней окисления (0, -3, +3, +5) химического элемента сурьмы наиболее распространены и важны для взаимодействия с окружающей средой состояния (+3) и (+5). Сурьма естественным образом встречается в почвах и водах

в результате геологической минерализации [404], но в последние годы из-за неуклонного роста добычи полезных ископаемых и промышленного использования этого одного из наиболее востребованных «малых металлов» загрязнение этим элементом становится экологической проблемой, вызывающей серьезную озабоченность.

Мировые подтвержденные запасы сурьмы, большая часть которых сосредоточена в месторождениях Китая, России, Боливии, Австралии, Турции, Таджикистана, по данным [405] в 2011 году составляли 3.9 млн т, согласно же сводке по минеральным ресурсам Геологической службы США, выпущенной в январе 2022 года, — всего около 2 млн т [406]. Государственным балансом запасов РФ учтено девять месторождений, из которых пять относятся к золото-сурьмяному типу, одно — к собственно сурьмяному, три — к месторождениям с попутной сурьмой. Истощение мировых запасов Sb побуждает ученых к поиску рентабельных методов ее извлечения из сурьмасодержащих отходов разных типов [407].

Содержание Sb в земной коре невысокое, тем не менее в местах природных и техногенных геохимических аномалий ее концентрации зачастую превышают фоновые во много раз. Основной природный источник загрязнения окружающей среды Sb — геогенный, окислительные процессы и растворение минеральных фаз в воде являются наиболее распространенными геохимическими механизмами, запускающими мобилизацию и трансформацию Sb посредством абиотических либо биотических процессов [408–412].

Известно, что сурьма обладает хорошей миграционной способностью в подземных и речных водах и может образовывать водные потоки рассеяния вокруг месторождений [413]. Существует множество задокументированных примеров (включая обнаружение, количественную оценку и видообразование Sb в различных экологических системах) сильного загрязнения водных систем в районах рудников, особенно горнодобывающих районов КНР [414–422].

Российские компании осуществляют добычу и комплексную переработку, как правило, только основных полезных ископаемых. Попутные ископаемые и компоненты, полученные при добыче и первичной переработке минерального сырья, в значительной части уходят в хранилища отходов — потери сурьмы при переработке полиметаллических руд в России составляют почти 19 % [423]. В итоге продолжается плохо контролируемое накопление отходов, являющихся источниками поступления химических элементов, в том числе Sb, в окружающую среду, темпы которого имеют тенденцию к возрастанию. По данным [424],

на территории Российской Федерации к 2016 году было накоплено около 100 млрд т отходов горно-промышленного производства: отвалы пород вскрыши и забалансовых руд; подотвальные воды (источник гидрохимического воздействия на поверхностные водотоки и подземные воды); фильтрационные потери жидкой фазы хвостохранилищ (источник гидрохимического воздействия на почву). В приповерхностной зоне техногенных отложений происходят ветровой перенос аэрозольного вещества с формированием воздушных и наземных ореолов рассеяния, а также растворение и миграция соединений металлов благодаря поверхностным водотокам и подземным водам, поэтому такие образования являются источниками повышенной экологической опасности.

По сути, важной причиной стремительного увеличения эмиссии Sb в окружающую среду стало неправильное обращение с отходами — как добычи и переработки, так и разного рода не утилизируемых материалов, являющихся источниками загрязнения атмосферы, водных систем и почвенного покрова. В последние десятилетия появились новые факторы загрязнений из-за кардинальных изменений в структуре потребления сурьмы, произошедших с начала 1990-х годов. Традиционно она использовалась в сплавах со свинцом, из которых вторичная сурьма может быть извлечена. В настоящее же время огнестойкие товары рассматриваются как потенциальный источник выбросов, плохо поддающийся количественной оценке, поскольку примерно 60–65 % всей потребляемой в мире первичной сурьмы используется в производстве катализаторов и антипиренов, в основном в виде нерегенерируемого Sb_2O_3 , попадающего в окружающую среду в составе отходов [405, 425]. Множество применений — в производстве одежды, мебели, строительных, автомобильных, упаковочных и прочих материалов — имеют полиэфирные волокна, обычно загрязненные сурьмой из-за использования ее соединений в качестве катализаторов и синергистов антипиренов при производстве различных первичных и переработанных полимеров. Модель материального потока для жизненного цикла полиэтилентерефталата (ПЭТФ), наиболее распространенного типа полиэфира, демонстрирует, что на этапе производства и использования ПЭТФ-волокон происходят выбросы тысяч тонн Sb в гидросферу, педосферу и атмосферу [426]. Наличие сурьмы выявлено в красках и эмалях, в современной тарной стеклянной и керамической продукции при концентрациях от нескольких сотен до нескольких десятков тысяч мкг/г [427].

Накопление неправильно обработанных пластиковых отходов в окружающей среде вызывает особую озабоченность во всем мире.

Еще в 2016 году мировое годовое производство пластмасс достигло величины, соответствующей глобальной биомассе человечества, и, по оценкам Лебретона с соавторами [428], представившими прогнозный сценарий образования и утилизации пластиковых отходов на основании данных об управлении отходами на уровне различных стран в сочетании с долгосрочными прогнозами численности населения и валового внутреннего продукта, производство пластмасс в течение следующих двух десятков лет может удвоиться; в таком случае, если не будут предприняты международные усилия по сокращению доли пластика в ТБО, может быть произведено до 155–265 млн т необработанных пластиковых отходов — втрое больше, чем в 2015 году. Эффективные системы сортировки и переработки бытовых отходов пока введены лишь в отдельных странах, а в России, к сожалению, утилизация полимерных материалов до сих пор находится на начальной стадии развития — уровень сбора и переработки отходов в РФ составляет не более 15–20 %. Одним из самых древних и простых способов обращения с отходами являются свалки, представляющие собой одну из экологических проблем в урбозекосистемах. В РФ ежегодно образуется около 130 млн кубометров твердых бытовых отходов (ТБО), и только 3 % от общего количества поступает на мусоросжигательные заводы, остальное же складывается на полигонах (свалках), при этом в материалах смешанных бытовых и промышленных отходов всегда содержатся металлы в различных формах. Подсчитано, например, что в Японии около 20 % годового объема производства сурьмы попадает в муниципальные отходы [429]. По другим данным, средняя концентрация Sb в ТБО оценивается примерно в 10–60 частей на миллион, и, согласно анализу баланса масс, при утилизации отходов методом сжигания около 50 % поступающей сурьмы не образует летучих соединений, а остается в золе из-за образования термостойких антимоноатов в топливном слое за счет взаимодействия со щелочными или щелочноземельными металлами, что создает риски потенциального выщелачивания [430, 431]. Помимо выброса поллютанта в атмосферу в процессах горения, отложения муниципальных отходов, так же, как природные геотермальные газы, воды и загрязненные почвы, являются значимыми источниками летучих соединений Sb, образующихся при микробном метилировании [432]. Кроме того, все этапы переработки отходов связаны с трансформацией органического вещества и его взаимодействием с металлами, которые на протяжении своей «жизни» в свалке могут несколько раз переходить из подвижного состояния в неподвижное и в конечном счете мигрировать в подземные воды [433].

Поведение ионов металлов в почвенных растворах определяется связью с неорганическими ионами в процессах осаждения, ионного обмена или комплексообразования и, по мнению некоторых исследователей, в экологически значимых условиях более 30 % общего количества Sb(III) может быть связано с природным органическим веществом (ПОВ) [434, 435]. Между тем металлоиду сурьме редко уделяется внимание: систематические наблюдения его равновесных концентраций в свалочных фильтратах проводились в единичных случаях [436]. Наличие ионов сурьмы в растворенном состоянии в свалочных фильтратах — одна из важных проблем с точки зрения угрозы качеству подземных вод и почв, однако опубликованных результатов исследований миграции в них элемента сурьмы не встречалось.

5.1.1. Сурьма в атмосфере

Естественные концентрации Sb в атмосфере обеспечиваются в большей степени поступлениями за счет процессов выветривания горных пород и вулканической активности, причем анализ вулканического пепла доказал присутствие обеих неорганических форм Sb(III) и Sb(V) с преобладанием Sb(III) [437]. Антропогенные источники попадания сурьмы в окружающую среду многочисленны и разнообразны: добыча, обогащение и сжигание топлива, переработка муниципальных отходов, хранилища отходов при разработке полиметаллических месторождений, черная и цветная металлургии, приборостроение, отходы нефтехимических производств, выбросы передвижных источников загрязнения [438–445].

Значительные количества аэрозолей, поступающих в атмосферу за счет техногенеза, приводят к изменениям фонового содержания на селитебных территориях: так, содержание Sb в атмосферном воздухе в районе Южного полюса составляет $0.00008 \cdot 10^{-3}$ мкг/м³, а промышленных городов — 0.4 мкг/м³ [446]. Данные исследований загрязнения биосферы с использованием биологических маркеров свидетельствуют, что обогащение сурьмой связано в основном с осаждением аэрозольных частиц от многочисленных техногенных источников, поступающих в отдаленные районы в результате атмосферного переноса, являющегося составной частью общей металлизации биосферы, захватывающей педосферу (почвенная оболочка земли), гидросферу, атмосферу и живое вещество [447–450]. Следствием поступления эолового материала путем дальнего атмосферного переноса является повышенное, по сравнению со средними значениями в земной коре, содержание антропогенной сурьмы в аэрозолях над морями российской Арктики и в снежном покрове дрейфующих

льдин Северного Ледовитого океана [451, 452]. Исследования ледяных кернов свидетельствуют, что антропогенные источники Sb доминируют в атмосферных поступлениях в Арктику в течение как минимум семисот лет и около 99.8 % депонированной в Арктике сурьмы имеет техногенное происхождение вследствие попадания в атмосферу в результате многовековых процессов сжигания топлива, добычи и выплавки металлов. В современном мире растущее использование Sb (в материалах автомобильных тормозных колодок, производстве пластмасс и антипиренов и т. д.) расширило спектр источников загрязнения воздуха: образующиеся аэрозоли с диаметром частиц менее 1 мкм могут легко попасть из промышленно развитых стран в самые отдаленные регионы земного шара — свидетельством этого является почти 50%-ный рост фактора обогащения сурьмой арктических снегов и льдов за последние три десятилетия, в течение которых глобальное годовое производство металлоида увеличилось вдвое (причем две трети атмосферного осаждения привнесено в зимние периоды, когда преобладают в основном воздушные массы из Азии, где производится большая часть сурьмы) [453]. Подтверждением повсеместного атмосферного переноса, по мнению авторов [454], является факт выявления важной роли в осаждении антропогенной сурьмы на ледниках Тибетского плато загрязняющих веществ из Южной Азии. Влияние техногенного загрязнения проявляется и на континенте, считающемся самым чистым местом на Земле, — Антарктиде, где в лихеноиндикационных исследованиях зафиксированы высокие концентрации Sb в числе других химических элементов в лишайниках, произрастающих в сравнительно чистых местах, за пределами зон непосредственного влияния местных объектов [455]. Авторы [453] считают, что в ранге потенциально токсичных следов металлов в атмосфере Арктики сурьма заменила свинец, количество которого в тот же период снизилось из-за постепенного отказа от свинцовых добавок к бензинам, и Sb так же, как и Pb, следует воспринимать глобальным загрязняющим веществом.

5.1.2. Сурьма в водных системах

В загрязнении природной среды большую роль играет перенос загрязняющих веществ не только воздушными массами, но и океаническими течениями [428], в т. ч. микропластиками (МП) — пластиковыми фрагментами размером до 5 мм. В основном образование микро- и нанопластиков происходит в мезопроизводственных процессах, при деградации пластиковых отходов и процессах стирки синтетических

тканей, признанных недавно основным источником первичных МП в океанах [456, 457]. Трофический перенос пластмасс и загрязняющих веществ вследствие поглощения МП был зарегистрирован на всех уровнях морской пищевой сети в различных средах обитания по всему миру — от бентоса до пелагических видов [458, 459]. Информации о механизмах, лежащих в основе распространения МП, и масштабах загрязнения пока немного, но уже очевидна потенциальная опасность для биоты из-за размеров МП, их химических составов и роли в качестве переносчиков химических и микробных загрязнений с неопределенными последствиями для организмов. Так, на основании исследования [460], показавшего, что сурьма способна мигрировать из ПЭТФ даже при низких температурах в жидкость, можно ожидать, что мобилизация сурьмы из полиэфирных текстильных волокон, обычно содержащих от 160 до 240 мкг/г этого металлоида, будет способствовать глобальному диффузному загрязнению водной среды как за счет растворения сурьмы во время процессов стирки, так и за счет высвобождения из микропластических волокон в окружающей среде.

Хотя сурьма по химическим свойствам и токсичности похожа на мышьяк, ее экологическое поведение, методы контроля и даже химия раствора изучены недостаточно. Систематическое понимание биогеохимического цикла Sb отсутствует — такой вывод следует из критического обзора опубликованных к 2009 году научных статей, в котором Филелла с группой исследователей на основании глубокого анализа 113 работ, охватывающих широкий спектр аналитических, химических и экотоксикологических аспектов, выделила несколько областей химии сурьмы, требующих всестороннего анализа и современных интерпретаций [461]. М. Филелла, преподаватель химии окружающей среды в Женевском университете, на протяжении более двух десятков лет является автором и соавтором статей, посвященных изучению соединений сурьмы в окружающей среде. Нельзя не отметить большой вклад этого ученого в компиляцию и систематизацию данных о загрязнении сурьмой природных водных систем. В первых публикациях серии обзоров, посвященных поведению Sb в природных водах, Филелла с соавторами проанализировала данные большого числа публикаций и констатировала отсутствие единообразия в сведениях о свойствах ее соединений и формах нахождения элемента, исключающее возможность формирования точных представлений о реакционной способности и круговороте элемента в природных системах. Согласно термодинамическим расчетам сурьма должна почти исключительно присутствовать в виде антимоната (Sb(V)) в кислородных системах и в виде антимонита

(Sb(III)) — в бескислородных. Однако, хотя доминирующим видом в кислородных водах является антимонат, антимонит обнаруживается в концентрациях, намного превышающих прогнозируемые, и обратное верно для Sb(V) в бескислородных системах. Этот факт зачастую без убедительных доказательств объясняется биологическими или кинетическими эффектами [462, 463]. Результаты междисциплинарных усилий по изучению поведения сурьмы, как то: наличие в микробиоте, механизмы транспорта, окисление и восстановление ее в организмах, пути удаления Sb(III) из клеток, участвующих в механизме толерантности к сурьме, индукция фитохелатинов и биометилирование, взаимодействие сурьмы с эталонными микроорганизмами (*Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae* и простейшими паразитами рода *Leishmania*) в пресных и морских водах, а также в эстуариях нескольких рек и отложениях обсуждены в работах [464, 465]. Обзоры опубликованных исследований взаимодействия сурьмы с ПОВ и неорганическими коллоидами включают немногочисленные данные по комплексообразованию с веществами гуминового типа и различными неорганическими соединениями, главным образом, с разными типами оксидов железа, способными не только связывать ионы металла в водных системах, но и ускорять окислительно-восстановительные реакции Sb [466, 467]. Количественное изучение комплексообразования в воде с гидрофобными и гидрофильными природными органическими веществами (гуминовой, салициловой кислотами и L-цистеином) может способствовать пониманию роли ПОВ, обладающих способностью стабилизировать токсичные формы сурьмы в источниках питьевой воды, тем самым создавая риски неблагоприятного воздействия на здоровье человека [435].

Увеличение выбросов сурьмы в водную среду в результате антропогенной деятельности обуславливает внимание к чрезвычайно важному вопросу очистки загрязненных вод. Несмотря на то что за последние полвека было разработано несколько методов для сдерживания сурьмяных загрязнений (адсорбционные технологии, основанные на коагуляции/флокуляции, мембранных процессах, электрохимической технологии, ионном обмене и экстракции), используемых в настоящее время в разной степени, способы очистки Sb-содержащих сточных вод на сегодняшний день неудовлетворительно развиты и, по сравнению с мышьяком, недостаточно регламентированы. Современные представления научного сообщества разных стран о характерных особенностях и механизмах, преимуществах и ограничениях методов удаления Sb отражены в обзорных работах [468–471].

5.1.3. Сурьма в почве

Сурьма, выведенная из воздуха и почв дождевыми осадками, таянием ледников, а затем поверхностными и грунтовыми водами переносимая в водоемы, куда зачастую попадают и промышленные стоки с повышенным ее содержанием, представляет опасность для звеньев трофических цепей различных уровней [472]. Биодоступные соединения сурьмы, накапливающиеся в среде в несвойственных ей количествах, могут являться причиной изменения естественного ксенобиотического профиля среды, сформировавшегося в ходе эволюционных процессов, и выступать в качестве экополлютанта в случае извлечения их организмами из абиотической фазы (воды, почвы, воздуха) и при трофической передаче. Биоаккумуляция в некоторых случаях влечет неблагоприятные последствия как для самих организмов, так и в результате биомагнификации (увеличения концентрации токсиканта в тканях каждого последующего звена пищевой цепи) для организмов, поглощающих их.

В течение последнего десятилетия достигнут большой прогресс в исследованиях механизмов миграции Sb в почвах и факторов, ее определяющих. В значительно меньшей степени изучена токсичность Sb в сценарии многоэлементного загрязнения [473, 474]. Суммарное количество антропогенной сурьмы в почвах еще не определено, и долгосрочное ее поведение, включая выветривание и мобилизацию, только начинает изучаться. Значительные риски, связанные с подвижностью Sb, потенциальной биологической усвояемостью и биодоступностью, согласно недавним исследованиям, могут сохраняться в загрязненных почвах даже после 700 дней «старения» [475]. Имеющиеся ограниченные данные позволяют предположить, что, по крайней мере, в некоторых местах антропогенная Sb в почвах может быть более подвижной, чем антропогенный As [476] и антропогенный Pb [477].

5.2. Экотоксикологические свойства сурьмы

Способность растений к поглощению элемента Sb зависит от вида растения, химических форм Sb, ее количества и различных свойств почвы. Ключевую роль в поддержании функции почвы играют микробные процессы, чрезвычайно чувствительные к изменению переменных окружающей среды — воздействие поллютантов, включая металлы, может нарушить микробную функцию, привести к дисбалансу биоразнообразия и изменить функциональные процессы. Имеется ряд исследований, указывающих на микробиологическую токсичность сурьмы(III). Например, сообщается о снижении выживаемости *Escherichia coli*,

Bacillus subtilis и *Streptococcus aureus* при воздействии Sb(III) *in vitro* [478]. В работе [479] ясно показано, что Sb(III) проявляет большую, чем Sb(V), токсичность в отношении важного для роста растений штамма азотфиксирующих почвенных бактерий *Azospirillum brasilense* Sp7, причем эффект воздействия антимонита свидетельствовал о потенциальном мутагенезе. В то же время известно, что реакция различных таксонов микробиома на градиенты загрязнения неоднородна: многие микроорганизмы, играющие решающую роль в преобразовании и транспортировке Sb и As в почвах рисовых полей, могут выжить на загрязненных участках, метаболизируя контаминанты [480–483]. Изучение клеточной адаптации бактериальных сообществ к избыточному воздействию антимонита [484], процессов биосорбции и окисления Sb(III) [485], влияния геохимических свойств и структуры микробиоты на экологическую функцию [486, 487] обеспечивает научную основу для фиторемедиации сурьмяных загрязнений почв. Первой попыткой всесторонне изучить глобальные вопросы взаимодействия микроорганизмов с Sb(III) на разных уровнях молекулярного ответа (мРНК, белок и метаболит) стала работа, данные которой позволяют лучше понять, как бактерии реагируют на воздействие трехвалентной сурьмы [488]. Эта информация может иметь основополагающее значение в усовершенствовании технологий использования природных или генетически модифицированных микроорганизмов для смягчения последствий сурьмяных загрязнений. Хотя количество исследований, проводимых в настоящее время, растет, понимание роли, которую микробное окисление Sb(III) играет в биогеохимическом цикле сурьмы, остается далеко не полным. Тем не менее акцент на текущие знания в отношении влияния физико-химических свойств почв и почвенных организмов на биодоступность и, как следствие, на накопление Sb позволил выявить важные факты о путях поглощения и различном влиянии антимонита и антимоната (Sb(III)/Sb(V)) на синтез гормонов и на морфологию растений и отметить большую токсичность Sb(III). Изучение реакций физического роста, активности ферментов и экспрессии генов при рассмотрении антиоксидантного ответа и влияния валентности на поглощение и транспорт поллютанта в растениях риса [489, 490], пшеницы [491], томатов [492], несомненно, способствует созданию модели поглощения Sb(III), но его механизмы полностью не изучены. Наблюдаемые эффекты нарушения роста растения, изменения способности поглощать другие минеральные элементы, такие как Fe и Mg, а также снижения содержания хлорофилла и фотосинтетической эффективности, вызванные токсичностью Sb, по мнению авторов [492], могут быть связаны со способностью

элемента взаимодействовать с группами-SH, включая тиоловые группы наиболее распространенных низкомолекулярных небелковых тиолов GSH (γ -глутамат-цистеин-глицин), играющих важную роль в детоксикации металлов против образования активных форм кислорода.

В обзорах научных работ, представленных несколькими исследовательскими группами за последние годы, прослеживается вероятная связь между уровнями воздействия Sb в системе почва — растение — человек, ее химическими преобразованиями и фитодоступностью в почве, поглощением/накоплением растениями, фитотоксичностью и детоксикацией внутри растения благодаря открытию роли различных ферментативных и неферментативных антиоксидантов в генерации реактивных радикалов и окислительном стрессе, а также различных белков-транспортеров Sb внутри растений [493, 494].

Сурьму относят к числу элементов, длительно существующих в окружающей среде, накопление которых ведет к превращению их в экотоксиканты для наиболее уязвимых звеньев биосистемы. Отслеживание биогенной миграции, кумуляции и трансформации сурьмы в природных водах, почвах и растительном покрове, к сожалению, ограничено чувствительностью аналитических методов. Теоретически измерения видообразования направлены на определение всех химических соединений, образованных элементом в системе, однако на практике сосредоточены почти исключительно на определении двух степеней окисления — в основном в большинстве обсуждаемых данных фигурирует общее содержание сурьмы (Sb(III) и Sb(V)). Как отмечено в [462], сентенции типа «сурьма присутствует в «растворенной» форме в природных кислородных водах» обусловлены недостаточной чувствительностью современных методов для обнаружения возможных комплексных соединений сурьмы. Несомненно, разработка методов и методик анализа сурьмы, обладающих высокой точностью и селективностью, представляется чрезвычайно важной для дифференцирования форм нахождения сурьмы в различных средах [495].

5.2.1. Токсикологические свойства сурьмы

Наличие Sb в биосредах человека подтверждает обмен этим элементом между окружающей средой и организмом человека [496–499]. Сурьма поступает в организм человека через органы дыхания или желудочно-кишечный тракт; избирательно концентрируется в щитовидной железе, печени, селезенке. В эритроцитах накапливается преимущественно в степени окисления (+3), в плазме крови — (+5). Выделяется главным образом с фекалиями, в незначительном количестве — с мочой [500].

Несмотря на то что соединения сурьмы в течение нескольких столетий используются в косметологии и принадлежат к числу распространенных средств лечения некоторых паразитарных заболеваний, сведения по токсикологии Sb немногочисленны и довольно противоречивы [405, 501–505]. В соответствии с характером индустриального потребления в XX веке в отношении ее токсичности считалось, что риску неблагоприятного воздействия соединений Sb подвержены две группы населения: пациенты, получающие сурьмяные препараты в ходе лечения паразитарных заболеваний, и рабочие, профессионально подвергающиеся воздействию пыли и паров, содержащих сурьму [506]. Поэтому большинство данных о токсичности сурьмы для человека относится к тем временам, когда преобладали несовершенные технологии и условия труда рабочих.

Согласно оценке Международного агентства по исследованию рака, Sb_2O_3 , имеющий достаточно доказательств канцерогенности для экспериментальных животных, относится к группе веществ, потенциально канцерогенных для человека; а Sb_2S_3 — к группе веществ, не поддающихся классификации по канцерогенности для человека [507]. Сурьма и ее соединения были включены в список приоритетных загрязнителей как Европейским союзом [508], так и Агентством по охране окружающей среды США [509]. Максимально допустимые концентрации Sb в поверхностных водах Китая (5 мкг/л [510]) и уровни безопасности питьевой воды, установленные Всемирной организацией здравоохранения (20 мкг/л [511]), были установлены для снижения угрозы Sb здоровью человека. В России гигиенические требования безопасности, предусматривающие контроль содержания Sb, отнесенной к высокоопасным веществам (класс опасности 2), действуют по отношению к водным объектам хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК 0.05 мг/л [512]) и водам, расфасованным в емкости (норматив 0.005 мг/л [513]), в отличие от стран, где бутилированная вода считается пищевыми продуктами, для которых предел миграции сурьмы из ПЭТ-упаковок не определен. Что касается содержания общих микроэлементов и тяжелых металлов в почвах, некоторые российские ученые считают, что нормы, используемые в России и европейских странах, сопоставимы [514]. По мнению других, опасность Sb в России недооценена из-за того, что ее содержание в почвах систематически не изучают, несмотря на то что в соответствии с современными токсикологическими данными сурьма по степени опасности в почве в ряду тяжелых металлов/металлоидов занимает третье место [515]. Собственно, расчеты оценки опасности различаются в литературных

исследованиях по всему миру: национальные природоохранные законы не идентичны в регулировании, что обуславливает необходимость создания международных научных и законодательных органов политического менеджмента, стратегия которых должна быть направлена на разработку гармонизированных нормативов для снижения различий в регламентировании содержания элементов, представляющих потенциальные риски для здоровья человека, в различных государствах [516].

Токсичность Sb для организмов тесно связана с функцией хранения и транспорта белка: общепризнано, что сурьма обладает способностью связывать сульфгидрильные (–SH) группы белковых тел [517, 518]. Байокко с соавторами [519] представила важную структурную информацию о координационной геометрии Sb(III) в белках, тем самым впервые продемонстрировав молекулярный механизм ингибирования активности трипанотионредуктазы паразита *Leishmania infantum*, вызывающего широкий спектр заболеваний, за счет связывания Sb(III), образующейся в результате биологического восстановления пятиявалентной сурьмы, содержащейся в препаратах первого выбора современной терапии [520, 521] с белком. Исследование механизма одновременного взаимодействия Sb(V) и Sb(III) с белками привнесло информацию нового качества о распределении, метаболизме и токсичности Sb в организмах. Результаты работы [521] демонстрируют, что обе формы Sb (тартрат калия сурьмы и пироантимонат калия) конкурируют друг с другом при взаимодействии с альбумином бычьей сыворотки, использованным в качестве модели наиболее распространенного белка плазмы крови человека, с образованием комплекса (1 : 1), вызывающего изменения вторичной структуры белка.

Поскольку Sb обладает предполагаемыми генотоксическим и канцерогенным потенциалом, крайне важно отслеживать ее биогенную миграцию с точки зрения возможной биоаккумуляции в пищевой цепи вплоть до воздействия на человека [522–529]. В литературе имеется ряд сообщений, посвященных изучению воздействий сурьмы на различные органы человека через загрязненные воздух, воду и источники пищи, и, согласно выводам авторов обзора имеющихся на момент публикации (2011 г.) источников данных [432], ежедневное потребление сурьмы обычно не опасно для здоровья, поскольку содержание в окружающем воздухе, питьевой воде и продуктах питания (важным источником контаминации которых может быть эмиссия Sb из полимерных упаковок [530]) в большинстве случаев низкое и не должно приводить к значениям, превышающим общее суточное потребление, предложенное Всемирной организацией здравоохранения (0.6 мкг/кг

массы тела). Новые исследования последнего десятилетия, однако, демонстрируют потенциальные риски избыточного поступления Sb, в значительной степени зависящие от продолжительности воздействия, дозы, пути поступления (вдыхание, питание или контакт с кожей), пола, возраста человека и т.д., и убеждают в необходимости мониторинга и контроля в местах, где концентрация этого металлоида повышена [531–535]. В настоящее время существует мнение, что потребление продуктов, богатых сурьмой, является ключевым источником воздействия Sb на человека [493, 536].

Еще одной причиной поступления избыточных количеств Sb в организм человека может стать вызвавшая заметный интерес в научных и средствах массовых коммуникаций проблема техногенного характера — повсеместное распространение микропластиков (МП) в водной и наземной среде с проникновением в пищевую сеть и связанные с этим потенциальные угрозы дыхательной и пищеварительной системам человека. Микропластики обнаружены в поваренной соли, питьевой воде и воздухе, оценка годовой нагрузки на человеческий организм путем проглатывания и вдыхания МП (особенно через воздух в помещении), происходящая от этих источников, составляет $(0-7.3) \cdot 10^4$, $(0-4.7) \cdot 10^3$ и $(0-3.0) \cdot 10^7$ частиц соответственно [537]. Канадские исследователи подсчитали, что количество частиц нейлона и ПЭТФ, высвобождаемых из чайного пакетика при замачивании горячей водой, на несколько порядков выше, чем пластиковая нагрузка, о которой ранее сообщалось в других пищевых продуктах [538], и показали, что воздействие этих частиц вызывает дозозависимые поведенческие эффекты и отклонения в развитии в экспериментах на беспозвоночных. Среднегодовое поглощение МП взрослым человеком, преимущественно ПЭТФ и полипропилена (ПП), может составлять 458 000 частиц при потреблении водопроводной воды и 3 569 000 — бутилированной [539]. Ранее опубликованные данные [540] свидетельствовали о перемещении частиц полиэтилена из материалов ортопедических протезов в синовиальную жидкость. Микрочастицы с преобладанием ПП и ПЭТФ (происхождение и состояние МП в организмах не исследовались) недавно идентифицированы в образцах человеческого стула [541] и в плацентах женщин с физиологической беременностью [542]. Действие на бионты, несомненно, будет зависеть от размера МП, химического состава полимеров и модифицирующих добавок. Это сложный вопрос, тем не менее дальнейшие исследования структуры Sb-содержащих пластмасс в сочетании с обширными исследованиями по высвобождению сурьмы явно необходимы. Однако пока аналитические методы обнаружения

МП остаются недостаточными, знания о потенциальном неблагоприятном пищевом и респираторном воздействии на здоровье человека отсутствуют.

Реальный экологический риск, создаваемый сурьмой, в значительной степени нуждается в оценке и доказательстве. Как справедливо замечено в [461], «многие авторы во введении своих публикаций большое внимание уделяют опасности сурьмы, считая, по-видимому, что вероятность быть опубликованным возрастает пропорционально связанному с ней риску». К примеру, в случае сравнения токсичности $Sb(III)$ против $Sb(V)$ из одной в другую статью переключивается высказывание о большей опасности трехвалентной сурьмы; в некоторых даже утверждается без предоставления релевантных данных: « $Sb(III)$ в 10 раз опаснее $Sb(V)$ ». Такое утверждение может быть неверным только потому, что токсичность зависит от многих параметров, таких как химическая форма сурьмы, ее количество, вид рассматриваемого организма, продолжительность воздействия, наличие других контаминантов и т. д.

Основной недостаток выводов по оценке токсичности для человека состоит в том, что в большинстве своем исследования проводились на животных и обычно описаны последствия воздействия простых соединений сурьмы (за исключением нескольких комплексных, входящих в составы лекарственных препаратов). Многочисленные абиотические и биотические процессы в окружающей среде, направленные на элиминацию экополлютанта, происходят посредством сложных взаимодействий сурьмы с потенциальными природными органическими и неорганическими связующими. Важно, что токсичность сурьмы тесно связана с ее химическими формами, и для получения исчерпывающей информации о значимости для окружающей среды очевидна необходимость выявления и количественного определения химических соединений Sb , и конкретных экспериментальных данных о физиологическом воздействии, поскольку не вся Sb , попадающая в организм, является биодоступной [432].

Ключом к управлению судьбой этого поллютанта в окружающем мире может стать понимание ее геохимического поведения, и усилия ученых разных стран нацелены на решение задач долгосрочных странственных и временных экотоксикологических исследований в различных средах с целью сбора данных и лабораторных исследований взаимодействия сурьмы с потенциальными природными связующими веществами.

5.2.2. Токсикологические свойства фторидных координационных соединений сурьмы

Как уже отмечалось, опасность Sb, попадающей в почву или воду, может увеличиваться или уменьшаться из-за образования комплексных соединений при возможном взаимодействии поллютанта с активными минеральными и органическими веществами. Для оценки предполагаемых негативных последствий для здоровья человека и экосистем необходимы знания о химических составах ее соединений с различными лигандами в биологических системах. Для экотоксикологической оценки фактического действия координационных соединений сурьмы(III) на живые организмы в настоящее время экспериментальных данных совершенно недостаточно. Известные токсические побочные эффекты у человека после терапевтического введения соединений сурьмы при лечении паразитарных заболеваний описаны в [522], но механизмы не до конца изучены. То, что ферменты или белки могут быть биологическими мишенями для сурьмы, стимулирует интерес к координационным соединениям сурьмы(III), изучению их структурных типов и проявляемых ими биологических свойств [543]. Тестирование ксенобиотиков по видам биологической активности — способности изменять функциональные возможности либо компонентов организма (*in vitro* или *in vivo*), либо живого организма в целом, либо сообщества организмов — необходимо и для развития представлений о путях миграции химических соединений в биосфере, и для целевого поиска лекарственных средств.

В середине 1960-х годов Хсу с соавторами [544, 545] сообщил о противоопухолевой активности неорганических соединений сурьмы. В дальнейшем скринингу на противоопухолевую активность подвергались в основном органические соединения сурьмы, служившие базой для изыскания лекарственных препаратов.

Биологически активные вещества, проявляющие антибактериальные, антипаразитарные, цитостатические и противоопухолевые свойства, обнаружены как среди координационных соединений Sb(V) [546, 547], так и среди Sb(III) [546, 548–554].

Необходимость выявления механизмов действия Sb(III) в организме индуцирует интерес к изучению строения координационных соединений с различными лигандами и проявляемых ими свойств. Одним из приоритетных направлений современной химии является поиск веществ для технологий белковой инженерии, имеющих пьезо- или сегнетоэлектрические свойства и являющихся в то же время биосовместимыми, перспективными для разработки материалов биомедицинского

назначения (биосенсоры, биохимические микрочипы). Основой для последних могут быть белки, аминокислоты и некоторые их производные, которые, как известно, могут проявлять необычные электрофизические свойства. Биологические эффекты воздействия фтора и его соединений с многими элементами изучены достаточно хорошо [555]. Особый интерес, будучи перспективными в прикладном отношении веществами [166], представляют фторсодержащие комплексные соединения сурьмы(III). Совокупность необычных физико-химических характеристик веществ этого класса предопределила комплекс скрининговых испытаний влияния комплексных фторидов Sb(III) на различные тест-объекты (микробиологические культуры, морские водоросли, эмбрионы морских ежей, морские обрастатели, опухолевые клетки) в сочетании с тестами *in vitro*, проведенных в разные годы в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН. Результаты исследований биологического действия большой группы синтезированных гомолигандных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, таллия, аммония, с одновалентными катионами протонированных аминокислот жирного ряда (глицина, аланина, валина и серина), молекулярного комплекса с глицином, а также трехокиси и трифторида сурьмы, представленные в ряде работ [68, 70, 190, 192, 556–559], неожиданно дезавуировали гипотезу изначально предполагаемой биоцидности всех вовлеченных в эксперименты веществ в силу кислой реакции среды, присущей их водным растворам вследствие гидролиза соединений, и наличия ионов фтора: комплексные фториды сурьмы(III), в зависимости от природы вещества, демонстрировали не только токсический эффект, но и стимулирующее жизнедеятельность некоторых организмов действие на различные биологические тест-объекты.

5.3. Экотоксикологические свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III). Анализ взаимосвязи «состав — строение — биологическое действие»

Биологическая активность соединений зависит от стереохимических и некоторых физико-химических свойств, которые, как правило, определяют механизм их проникновения через мембраны в клетки. Несмотря на большое количество исследований в этой области, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, какие параметры являются наиболее важными в развитии биологического ответа. Важным аспектом изучения химических соединений с определенным комплексом свойств

является не только экспериментальная оценка целевых характеристик, но также возможность их предсказания на основе расчетных методов, основанных на математическом моделировании [560]. Выявленные взаимосвязи «структура — свойство» могут быть использованы для виртуального скрининга веществ на наличие токсичности, построения модели прогноза биологической активности, поиска потенциальных лекарственных средств. Для оптимального решения проблем выявления новых физиологически активных соединений и оценки токсичности веществ исследователи делают попытки создания расчетных методов прогноза активности соединений, основанных на эмпирических правилах [561]. С помощью расчетных моделей выявляют характеристики структуры, определяющие наличие или отсутствие биологического действия [562–564]. При обобщении и выборе ведущих процессов биологического действия учитываются показатели структуры и свойств веществ, в том числе такие, как размеры и пространственная структура молекул, распределение, поляризуемость электронов.

Анализ итогов скрининговых экспериментов по выявлению биологического действия синтезированных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с учетом особенностей химического строения исследуемых веществ на некоторые тест-объекты позволил установить некоторые корреляции, которые могут быть полезными для поиска новых ассоциаций между химическими структурами и биологической активностью соединений. В табл. 23 обобщены полученные данные о действии исследованных веществ на выбранные тест-объекты.

5.3.1. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на ассоциацию морских бактерий

Влияние комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, таллия и аммония MSb_2F_7 , $MSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl$), с одновалентными катионами протонированных аминокислот жирного ряда аланина и валина ($C_3H_8NO_2$) $SbF_4 \cdot H_2O$, ($C_3H_8NO_2$) SbF_4 , $SbF_3(C_5H_{11}NO_2)$ и ($C_5H_{12}NO_2$) $SbF_4 \cdot H_2O$, исходных для синтеза испытуемых соединений фторидов щелочных металлов и аммония, а также трехокси и трифторида сурьмы на морской бактериоценоз бухты Рында (залив Петра Великого, Японское море) было оценено по методу диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [70, 192, 556]. Простые фториды MF ($M = Na, K, Rb, NH_4$), SbF_3 и Sb_2O_3 являются ингибиторами по отношению к морскому бактериоценозу, в группе же комплексных соединений сурьмы(III) вещества проявили различное действие: умеренную биоцидную активность

по отношению к ассоциации морских бактерий продемонстрировали соединения MSb_2F_7 ($M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$), $MSbF_4$ ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$) и M_2SbF_5 ($M = K, Tl$); соединения $KSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$), напротив, стимулировали рост колоний некоторых бактерий, виды которых не идентифицировали.

Токсичность гептафторидоантимонатов(III) по отношению к морским бактериям уменьшается в ряду: $KSb_2F_7, NH_4Sb_2F_7 > RbSb_2F_7 > CsSb_2F_7 > TlSb_2F_7$.

Структуры MSb_2F_7 (см. раздел 2.1) образованы из катионов M^+ и димерных комплексных анионов $[Sb_2F_7]^-$ [5, 33, 172]. Все соединения этого состава проявили только ингибирующую активность по отношению к ассоциации морских бактерий.

Тетрафторидоантимонаты(III) не изоструктурны между собой [5, 33], однако структуры соединений $MSbF_4$ ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$) объединены полимерным строением комплексных анионов, в отличие от $KSbF_4$, в котором анион построен из тетрамера $[Sb_4F_{16}]^{4-}$. В соответствии со строением различаются и биоцидные свойства этих веществ: соединения $MSbF_4$ ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$) оказывают практически одинаковое, в отличие от MSb_2F_7 , ингибирующее действие на развитие бактерий, а соединение $KSbF_4$, напротив, стимулирует развитие бактерий.

В структурах тетрафторидоантимонатов(III) β -аланина и валина комплексные анионы $[SbF_4]_n^{n-}$ тоже имеют полимерное цепочное строение, и координационные полиэдры атома Sb представляют собой в пределах первой координационной сферы ψ -тригональные бипирамиды SbX_4E , но эти соединения не оказали видимого эффекта на развитие ассоциации морских бактерий. По-видимому, они не включаются в клеточный метаболизм данных тест-объектов; возможным препятствием может быть стерический фактор.

Комплексные соединения ряда M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$ и Tl) построены из изолированных анионов $[SbF_5]^{2-}$ и катионов металла и, за исключением Na_2SbF_5 , изоструктурны [5, 33]. Слабым ингибирующим действием на развитие морских бактерий обладают только пентафторидоантимонаты(III) калия и таллия, остальные соединения ряда M_2SbF_5 ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$) активизируют рост ассоциаций морских бактерий. Разная биологическая активность изоструктурных комплексных пентафторидоантимонатов(III), возможно, связана как с природой катиона, так и с некоторыми, выявленными ранее, особенностями электронного и кристаллического строения этих комплексных соединений [33]. Так, при комнатной температуре пентафторидоантимонаты(III) калия и таллия отличаются от остальных M_2SbF_5 наличием

аномалий в поведении ряда параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ (интенсивность сигналов, значения параметра асимметрии градиента электрического поля), а в K_2SbF_5 , кроме того, происходит ряд фазовых переходов, связанных с изменением структуры и теплоемкости.

5.3.2. Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на патогенные микроорганизмы

Антимикробную активность молекулярных комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами глицином (SbF_3)₂Gly, валином (ValH)SbF₄·H₂O и серином (SerH)Sb₂F₇, тетрафтороантимоната(III) калия (KSbF₄) и фторида сурьмы(III) (SbF₃) определяли методом диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий типовые штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий и дрожжей: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* [190, 192]. В качестве веществ сравнения в эксперимент были включены фторид сурьмы(III) и тетрафторидоантимонат(III) калия, о влиянии которых на морской бактериоценоз и опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолойкоза человека) сообщалось в работах [192, 556–559]. Фторид сурьмы(III) в обоих случаях проявлял только ингибирующие свойства, действие же тетрафторидоантимоната(III) калия в зависимости от концентрации может быть токсическим или, напротив, стимулирующим. По отношению к патогенным микроорганизмам *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* поведение SbF₃ и KSbF₄ при низкой концентрации тоже различно.

По отношению к трем штаммам бактерий (*E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*) явно выраженную биоцидную активность проявили молекулярные комплексные соединения фторида сурьмы(III) с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора 0.01 М; по отношению к дрожжевым микроорганизмам *C. albicans* глициновый и сериновый комплексы — умеренную; на штамм золотистого стафилококка ни один комплекс токсического влияния не оказал. При десятикратном разбавлении растворов наблюдается явная дифференциация веществ по их действию на микроорганизмы. Так, ингибирующий эффект глицинового и валинового комплексов, производимый на штаммы *E. coli* и *B. subtilis*, сохраняется либо ослабляется, а серинового — совсем не проявляется. По-другому понижение концентрации соединений влияет на штамм *P. aeruginosa*: токсическое действие валинового и серинового комплекса не уменьшается, а глицинового — исчезает. Структуры испытанных координационных соединений различны (глава 2), и, к сожалению, сделать какие-либо выводы не представляется возможным

из-за ограниченных экспериментальных данных. Полученные данные являются предварительными, но позволяющими расширить знания о свойствах фторидоантимонатов(III) и быть полезными для выявления новых взаимосвязей между химическими структурами фторидных координационных соединений Sb(III) и биологической активностью.

5.3.3. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на морскую водоросль *Ulva fenestrata*

Биологическое действие комплексных фторидов сурьмы(III) состава MSb_2F_7 , $MSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) и исходных для синтеза трехоксида сурьмы, фторидов щелочных металлов и сурьмы(III) по отношению к водоросли *U. fenestrata* из фитобентосного сообщества бухты Патрокл (залив Петра Великого, Японское море) оценивали по влиянию испытуемых веществ на процессы фотосинтеза и дыхания растения [192, 556]. Результаты определения растворенного кислорода в морской воде аквариума с водорослями показали, что из группы простых веществ наиболее сильный альгицидный эффект оказывает фторид цезия, а наименьший Sb_2O_3 .

Комплексные соединения MSb_2F_7 ($M = Cs, Tl$), $MSbF_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$), M_2SbF_5 ($M = Na, Cs, Tl$), MF ($M = K, Rb, Cs$), SbF_3 и Sb_2O_3 ингибируют процесс фотосинтеза водоросли; альгицидный эффект зависит от состава соединения и может увеличиваться или, наоборот, ослабляться по сравнению с исходными для их синтеза простыми соединениями. Так, например, интенсивность действия всех трех комплексных фторидов сурьмы(III) с катионом Cs^+ меньше, чем CsF . Ряд токсичности для этих комплексных соединений в сравнении с простыми соединениями выглядит следующим образом: $CsF > CsSbF_4 > SbF_3 > Cs_2SbF_5 > CsSb_2F_7$. В то же время процесс фотосинтеза водоросли под влиянием $RbSbF_4$ угнетается в большей степени, чем в присутствии RbF .

Фторидные комплексы сурьмы(III) состава MSb_2F_7 и M_2SbF_5 ($M = K, Rb$) стимулируют фотосинтез, наибольшее активизирующее действие оказывает KSb_2F_7 .

Процесс дыхания водоросли *U. fenestrata* также изменяется в зависимости от природы присутствующего в аквариуме вещества. В группе простых соединений наименьший эффект оказывает оксид сурьмы(III), а в группе фторидных комплексных соединений сурьмы(III) — $RbSb_2F_7$. Токсическое действие, проявляющееся в угнетении функции дыхания растения, обнаруживают только фторидные комплексные соединения сурьмы(III): M_2SbF_5 ($M = Na, Cs$). Эти же соединения угнетают и процесс фотосинтеза. При этом соединение с катионом натрия более токсично

на свету, с катионом цезия — в темноте. Остальные соединения, как простые, так и комплексные, вызывающие подавление функции выделения кислорода в процессе фотосинтеза, являются веществами, стимулирующими процесс дыхания водоросли.

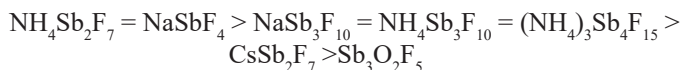
Результаты исследования степени влияния комплексных фторидов сурьмы(III) на морскую водоросль *U. fenestrata* показали, что действие веществ на жизнедеятельность водоросли неоднозначно: большинство растворов фторидных соединений сурьмы(III) при концентрации 0.01 г/л ингибирует процесс фотосинтеза водоросли (за исключением MSb_2F_7 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$)) и активизирует процесс дыхания. Действие изученных соединений в морской воде обусловлено, видимо, суммарным влиянием таких факторов, как свойства составляющих молекулу атомов (фтора, сурьмы, катиона) и свойствами самих соединений (состав, строение кристаллической решетки, особенности электронного строения). Раскрытие механизма действия испытуемых соединений в этих процессах требует дополнительных исследований.

5.3.4. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на процесс макрообрастания

Вещества, обладающие ингибирующим жизнедеятельность морских микро- и макроорганизмов действием, могут представлять практический интерес для разработчиков противообрастающих покрытий. В связи с обнаружением у некоторых фторидных комплексных соединений сурьмы(III) бактерицидных и альгицидных свойств было исследовано действие ряда фторидоантимонатов(III) $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$, MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) по отношению к морским обрастателям [70, 192]. Динамику оседания организмов макрообрастания на пластины с покрытиями, содержащими в качестве добавок испытуемые фторидные комплексы сурьмы(III), наблюдали в ходе натуральных испытаний в бухте Федорова (залив Петра Великого, Японское море), как описано в [70].

Водоросли в составе обрастания пластин не обнаружены. В сообщениях обрастателей было зарегистрировано три вида животных: усонogie раки *Balanus improvisus*, трубчатые черви *Hydroides ezoensis*, корковые мшанки *Conopeum seurati*. Соотношение видов, оседающих на поверхность пластин с испытуемыми веществами, различалось: комплексные соединения, по-видимому, проявляли избирательную биоцидность по отношению к живым организмам. Наиболее токсичными по отношению к заселяющимся видам оказались комплексные соединения состава $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4$), MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и NaSbF_4 .

При оценке биомассы обрастания в сравнении с контрольными образцами покрытий без добавок можно построить ряд по силе влияния различных соединений на организмы сообщества:



Результаты исследования влияния фторидоантимонатов(III) на процесс макрообрастания согласуются с данными исследования действия веществ по отношению к ассоциации морских бактерий: по степени противообрастающего действия вещества располагаются в ряд: $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7 = \text{NaSbF}_4 > \text{CsSb}_2\text{F}_7 > \text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$. Пентафторидоантимонаты(III) M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) не оказали отрицательного влияния на динамику оседания организмов макрообрастания. По отношению к морскому бактериоценозу слабое ингибирующее действие наблюдалось только в случае комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами K^+ и Tl^+ , остальные соединения ряда M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), наоборот, стимулировали рост ассоциаций морских бактерий.

На основании данных [70, 192] координационные соединения сурьмы(III) состава $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, NaSbF_4 , $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и CsSb_2F_7 можно рассматривать в качестве перспективных компонентов для разработки противообрастающих покрытий.

5.3.5. Действие комплексных фторидов сурьмы(III) на эмбрионы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius*

Исследование биологического действия комплексных соединений MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$), MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$); M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) и фторида сурьмы(III) на эмбриогенез морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* (бухта Троица, залив Петра Великого, Японское море) выявило наличие у них токсических свойств по отношению к тест-объекту [192, 557, 558].

Установлено, что все соединения, взятые в концентрациях водных растворов $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ М, в начале опыта останавливали развитие нормально оплодотворенных клеток морского ежа, а затем вызывали гибель эмбрионов. Исключение составило соединение NaSbF_4 (концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ М), в присутствии которого через 90 мин. с момента оплодотворения обнаруживалось первое деление дробления клетки. Наблюдалась зависимость степени токсичности от состава вещества, а в ряду однотипных комплексных соединений сурьмы(III) — от природы внешнесферного катиона.

5.3.6. Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха K562

Результаты исследования цитостатического действия комплексных фторидов сурьмы(III) MSb_2F_7 , $MSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) в сравнении с действием простых фторидов одновалентных металлов и аммония на опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолойкоза человека), проведенного радиометрическим методом, показали, что простые фториды щелочных металлов и аммония в области низких концентраций водных растворов 10^{-5} – 10^{-2} М обладают стимулирующим жизнедеятельность опухолевых клеток эффектом, величина которого зависит от природы катиона и концентрации [192, 557–559]. При увеличении концентрации растворов до 10^{-1} М они демонстрируют токсическое действие, вызывая почти 100 % гибель опухолевых клеток. Фторид сурьмы(III) (SbF_3) в исследованном интервале концентраций ($6.25 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} М) проявляет только ингибирующие свойства, возрастающие с увеличением концентрации раствора. Практически 100 % гибель опухолевых клеток достигается при более низкой концентрации вещества (10^{-3} М) по сравнению с растворами MF.

Все тетрафторидоантимонаты(III) продемонстрировали одинаковую тенденцию действия на опухолевые клетки: при концентрациях растворов ниже $1.1 \cdot 10^{-4}$ М соединения не только не токсичны, но и стимулируют развитие клеток, а при концентрациях выше $2 \cdot 10^{-4}$ М все вещества этого состава вызывают гибель свыше 50 % клеток. Соединения M_2SbF_5 в диапазоне концентраций растворов $2.5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ М так же, как и комплексные фториды состава $MSbF_4$, стимулируют рост клеток, причем раствор комплексного соединения с катионом аммония ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) вызывает трехкратное его увеличение. В области концентраций растворов выше $2 \cdot 10^{-4}$ М все пентафторидоантимонаты(III) проявляют токсическое действие. Гибель более 90 % опухолевых клеток наблюдается при действии на них растворов с концентрацией вещества 5.0 – $7.5 \cdot 10^{-4}$ М.

Гептафторидодидантимонаты(III) цезия и таллия и $NaSb_3F_{10}$ проявляют ингибирующее действие и вызывают гибель 50 % клеток при концентрациях выше $6.25 \cdot 10^{-5}$ М. Фторидные комплексные соединения с катионами рубидия и аммония подавляют развитие опухолевых клеток при более высоких концентрациях — выше 10^{-4} М, а при 10^{-3} М все вышеперечисленные соединения вызывают практически 100 % гибель опухолевых клеток. Стимулирующее действие на опухолевые клетки при концентрациях растворов ниже 10^{-4} М оказывают гептафторидодидантимонаты(III) рубидия и аммония.

Данное исследование свидетельствует, что все водные растворы фторидных комплексных соединений сурьмы(III) оказывают действие на опухолевые клетки K562, сила которого зависит от состава и концентрации вещества. Токсичность комплексных соединений сурьмы(III) выше, чем простых фторидов щелочных металлов и аммония, и, как правило, ниже SbF_3 , за исключением $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ и MSb_2F_7 ($M = \text{K}, \text{Cs}$), проявивших наибольшую токсичность. В однотипных по составу группах фторидных комплексных соединений сурьмы(III) наблюдается зависимость токсичности от природы катиона, за исключением соединений с катионом NH_4^+ : все фторидоантимонаты(III) аммония проявляют одинаковое действие.

Анализ цитостатического действия фторидных комплексных соединений сурьмы(III) позволяет представить следующую корреляцию токсичности с их строением. Соединения $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ и MSb_2F_7 ($M = \text{K}, \text{Cs}$) имеют структуры, в которых выделяются группы SbF_3 , связанные мостиковым атомом фтора в полимерные цепочки, как и в SbF_3 . Все эти соединения характеризуются наиболее низкими значениями показателя токсичности ЛК_{50} . По структурному мотиву от них несколько отличаются соединения MSb_2F_7 ($M = \text{Rb}, \text{NH}_4$), имеющие близкие величины ЛК_{50} , а наиболее сложное строение имеет соединение TlSb_2F_7 , для которого значение ЛК_{50} также отличается.

Комплексные фториды сурьмы(III) с катионами Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ и Tl^+ по структурному мотиву можно объединить в группу, характеризующуюся полимерным строением анионов $[\text{SbF}_4]^-$. Для соединений этой группы веществ показатели ЛК_{50} имеют близкие значения. В структуре KSbF_4 комплексный анион построен из тетрамера $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$. В соответствии с этим и величина ЛК_{50} заметно выше, чем для остальных тетрафторидоантимонатов(III).

Соединения M_2SbF_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) изоструктурны и построены из изолированных анионов $[\text{SbF}_5]^{2-}$ и катионов M^+ . Величины ЛК_{50} для этих соединений, кроме $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$, также близки между собой. Пентафторидоантимонат(III) натрия имеет иное строение, как и значение ЛК_{50} . Следует заметить, что по характеристике спектров ЯМР ^{19}F водных растворов [33], комплексные пентафторидоантимонаты(III) подразделяются на две группы: M_2SbF_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и Tl), для которых сигналы сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналом SbF_3 , и M_2SbF_5 ($M = \text{Na}$ и NH_4), имеющих смещение сигналов в сторону сильного поля.

В табл. 23 приведены данные о влиянии комплексных фторидов сурьмы(III) с одновалентными катионами в сравнении с действием простых фторидов на жизнедеятельность организмов разных видов.

5.4. Заключение

Анализ взаимосвязи «структура соединения — проявляемые свойства» в исследованиях биологического действия комплексных фторидов сурьмы(III) показал, что при использовании только одного параметра (структуры вещества в кристаллическом состоянии) корреляция весьма относительна. Безусловно, требуются и знания конформаций молекул комплексов в растворах, особенностей водородных связей (меж- и внутримолекулярных), взаимодействий с биомолекулами. Тем не менее набор экспериментальных данных позволил выявить на основании токсикологических параметров, определенных для различных организмов, использованных в качестве тест-объектов, наличие у некоторых комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) как ингибирующего, так и стимулирующего жизнедеятельность действия. Важно, что степень влияния одного и того же по составу соединения разная в зависимости от биологического объекта. Результаты данных исследований подтверждают утверждение Де Волф: «Сурьмяной «токсичности» не существует»; каждое соединение металла следует рассматривать как отдельную токсикологическую единицу, действующую по отношению к конкретному виду [506]. Обобщение накопленных результатов может служить базой данных для дальнейшего углубления знаний о механизмах действия соединений сурьмы(III) и прогнозирования свойств соединений.

ВЫВОДЫ

НЕРЕШЕННЫЕ ЗАДАЧИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Основные выводы представленного обзора экспериментальных данных собственных систематических фундаментальных исследований по химии и строению комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III), образующихся в водных растворах исходных компонентов, и литературных сведений о фторсодержащих соединениях сурьмы(III) можно сформулировать следующим образом:

1. Установлены закономерности образования как индивидуальных соединений, так и твердых растворов гомо- и гетеролигандных фторсодержащих координационных соединений сурьмы(III) в зависимости от природы одновалентного катиона и лигандов, позволяющие проводить целенаправленный синтез фторидоантимонатов(III) с анизотропными структурами, которые являются перспективными объектами для поиска веществ с нелинейными физическими свойствами.

2. По параметрам спектров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в диапазоне частот 10–300 МГц выявлены особенности распределения электронной плотности в координационных фторсодержащих соединениях сурьмы(III) в зависимости от их состава и строения. Приведены значения частот ЯКР, константы квадрупольного взаимодействия и параметра асимметрии градиента электрического поля атомов $^{121,123}\text{Sb}$, а также ^{209}Bi , ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I в образцах сравнения, выявлены границы сдвигов параметров ЯКР в разных группах комплексных соединений.

3. Установлены закономерности динамики кристаллической решетки комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III), среди которых найдены вещества с фазовыми переходами, пьезоэлектрическими свойствами, характеризующиеся наличием электроакустического эха, высокой ионной проводимостью и другими ценными для практики свойствами.

4. Рассмотрены вопросы, связанные с биологической активностью комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) и мало изученной проблемой загрязнения окружающей среды сурьмой, что может быть полезным для дальнейших целенаправленных исследований значеня этого металлоида для здоровья человека и экосистем.

В рамках проблемного поля фторсодержащих соединений сурьмы(III), синтезированных из водного раствора, к нерешенным вопросам следует отнести прежде всего отсутствие систематических данных об их физико-химических и экотоксикологических свойствах. Так, нами при исследовании соединений методом ЯКР, кристаллы которых характеризуются отсутствием центра симметрии, были лишь качественно зарегистрированы пьезоэлектрические свойства при пониженных температурах. Среди них выявлены одно соединение с пирозэффектом, а также ряд соединений с электроакустическим (поляризационным) эхом.

С нашей точки зрения, представляется целесообразным использование метода ЯКР ^{121,123}Sb-спектроскопии для изучения активности сурьмасодержащих фармацевтических препаратов и выявления корреляций со строением вещества. В биохимии имеется ряд примеров, показывающих взаимосвязь параметров ЯКР (¹⁴N, ¹²⁷I), описывающих электронное состояние квадрупольного ядра в молекуле лекарственного препарата, со спектром его биологической активности [566].

Практически неисследованной областью остается принципиальная возможность применения фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) в медицине. В химиотерапии рака соединения сурьмы мало изучены по сравнению с препаратами других металлов, несмотря на успешные результаты исследования противоопухолевого действия сурьмы, проведенного в 1960-х годах в КНР, и некоторый клинический опыт проведения терапии препаратами Sb-57 (хелат Sb и натриевой соли пропилендиаминтетрауксусной кислоты) и Sb-71 (хелат Sb и аммонийной соли триуксусной кислоты) у пациентов с различными формами рака. Стратегия разработки новых противоопухолевых средств включает поиск групп носителей, которые могут нацеливаться на опухолевые клетки с высокой специфичностью. Известен ряд сурьмяных препаратов с различной противоопухолевой активностью, хотя в этом отношении было проведено мало исследований их возможностей. В попытке

преодолеть пути резистентности представляет интерес разработка новых соединений, которые связываются с ДНК. Широко признано, что органические лиганды, связанные с атомом металла в этих комплексах, играют важную роль во время их транспортировки и ассимиляции на мембранном уровне и внутри клетки. Аминокислоты образуют стабильные координационные соединения с сурьмой(III), что может иметь значение в переносе и распределении сурьмы среди биомолекул в биологических системах. Наличие в соединении атомов фтора, возможно, принесет новые положительные эффекты. Вопрос о том, является ли фтор элементом, необходимым для жизнедеятельности человека, остается до конца невыясненным, поскольку фторид-ионы чрезвычайно распространены в природе и присутствуют в большинстве употребляемых в пищу животных и растительных продуктов, что затрудняет проведение экспериментов с продуктами, совершенно не содержащими фтор, для адекватного представления. Известно, что минимальная доза фторида натрия, вызывающая отравление у детей, составляет 5 мг/кг. О применении соединений фтора (и прежде всего — органических) в качестве лекарственных веществ, несмотря на его высокую токсичность, хорошо известно. Например, разработка ряда антибактериальных препаратов, содержащих фторированные аминокислоты, основана на том, что организм не может отличить фтораминокислоту от «правильной» (вероятно, за счет эффекта маскировки — близких радиусов H и F). В результате этого образуется «ложный» фермент, который затрудняет нормальное протекание процессов жизнедеятельности.

Сведения о фторсодержащих лекарственных препаратах сурьмы(III) в литературе отсутствуют. Нами проведены исследования свойств пяти фторсодержащих соединений сурьмы(III) — SbF_3 , $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ и MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) — по их отношению к опухолевым клеткам карциномы Эрлиха и определены показатели LD_{50} . Установлено, что соединение NH_4SbF_4 оказывает сильное противоопухолевое действие при низких концентрациях.

Из этих примеров ясно, что для целенаправленного использования координационных фторсодержащих соединений сурьмы(III) необходимо проведение комплексных физико-химических и медико-биологических исследований. Изучение противоопухолевой активности комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) выглядит многообещающим и, безусловно, является областью, заслуживающей дополнительных теоретических и экспериментальных усилий. Авторский коллектив надеется, что настоящая монография послужит научным и практическим руководством будущим исследователям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
2. T. Mahmood, C.B. Lindahl. Fluorine Compounds, Inorganic, Antimony // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. DOI:10.1002/0471238961.0114200913010813.a01.
3. Земнухова Л.А. Синтез и физико-химическое исследование комплексных соединений трехвалентной сурьмы: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 1974. 119 с.
4. Лебедев С.А., Гречкина Е.В., Пибалк А.В., Гурьев В.Н., Кардаш И.Е. Способ получения α, α', α' -тетрафтор-*p*-ксилола: пат. 2032654 Рос. Федерация. No 5046856/04; заявл. 18.03.92; опубл. 10.04.95, Бюл. № 13. 5 с.
5. Удовенко А.А., Волкова Л.М. Кристаллохимия соединений трехвалентной сурьмы // Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 12. С. 1763–1812.
6. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. 251 с.
7. Садохина Л.А. Изучение условий синтеза и некоторых физико-химических свойств комплексных фторидов сурьмы(III) с калием, рубидием и цезием: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 24 с.

8. Molnar J., Kolonits M., Hargittai M. Molecular structure of SbF_3 and BiF_3 : an electron diffraction study // *J. Mol. Struct.* 1997. Vol. 413–414. P. 441–446.
9. Гукасян С.Е. Изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления в соединениях атомов с валентными 5s- и 5p- электронами (Sn, Sb и Te): автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. М., 1975. 19 с.
10. Нефедов В.И., Салынь Я.В., Байер Л., Давидович Р.Л., Левин Б.В., Земнухова Л.А. Рентгеноэлектронное исследование соединений Sb, Cd, Bi // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1974. Т. 38, № 3. С. 582–586.
11. Edwards A.J. Fluoride crystal structures. Part XIV. Antimony trifluoride: a redetermination // *J. Chem. Soc. (A)*. 1970. P. 2751–2753.
12. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
13. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Бровкаина О.В., Слободюк А.Б. Ионная подвижность и электрофизические свойства тетрафтороантимонатов(III) щелочных металлов // *Исследовано в России*. 2003. № 13. С. 130–141.
14. Кравченко Э.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Буслаев Ю.А. Исследование комплексных соединений сурьмы(III) методом ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ // *Докл. АН СССР*. 1974. Т. 214, № 3. С. 611–614.
15. Брюхова Е.В., Егоров В.А., Алымов И.М., Семин Г.К. Спектры ЯКР ^{123}Sb некоторых производных SbF_3 // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1974. № 8. С. 1919.
16. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Кузнецов С.И., Рыкованов В.Н. Исследование трифторида сурьмы методом ЯКР // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 9. С. 1956–1959.
17. Халитов К.Ф., Новиков В.Ф. Константы квадрупольного взаимодействия и электронное строение соединений ЭX_3 // *Проблемы энергетики*. 2018. Т. 20, № 1–2. С. 122–127. DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20-1-2-122-127.
18. Leroy C., Johansson R., Bryce D.L. $^{121/123}\text{Sb}$ Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy: Characterization of Non-Covalent Pnictogen Bonds and NQR Crystallography // *J. Phys. Chem. A*. 2019. Vol. 123. P. 1030–1043. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b11490.
19. Гликштерн М.В. Антипирены // *Полимерные материалы*. 2003. № 4. С. 21–23.
20. Костин В.И. Природа химической связи и строение комплексных пентагалогенидов сурьмы(III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 1988. 24 с.

21. Калинин Ф.В. Синтез и изучение фторидов, оксофторидов сурьмы(III), висмута(III), фторантимонатов(III) и фторвисмутатов(III) щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук. М., 1982. 203 с.
22. Сергиенко В.И. Роль межмолекулярных взаимодействий в формировании электронных и динамических свойств комплексных фторидов: дис. ... д-ра хим. наук. М., 1988. 540 с.
23. Малярик М.А. Взаимное влияние лигандов в галогенидных комплексах индия(III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 22 с.
24. Калинин Ф.В., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. Изучение твердофазного взаимодействия трифторидов сурьмы и висмута с фторидами щелочных металлов // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28б, № 9. С. 2354–2358.
25. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Панин Е.С. Кристаллическая структура оксофторида сурьмы(III) $Sb_3O_2F_5$ // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 8. С. 1132–1135.
26. Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Федорищева Г.А., Коньшин В.В., Давидович Р.Л. Условия образования комплексных фторидов сурьмы(III) в водном растворе // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 883–887.
27. Holz K., Mattes R. Verbindungen des Antimon(III) mit SbF_nO_m — Koordinations-Spähre. Kristallstrukturen von $K(SbF_2)HAsO_4$, $NH_4(SbF_2)HAsO_4$ und $Sb_3O_2F_5$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. В. 578, № 1. S. 133–142.
28. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Федорищева Г.А. Синтез и кристаллические структуры оксофторидов сурьмы(III) α - $Sb_3O_2F_5$ и β - $Sb_3O_2F_5$ // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 9. С. 656–663.
29. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Галкин К.Н. Оксогалогениды сурьмы(III): синтез, морфология и оптические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 125–128.
30. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Электропроводность оксофторида сурьмы $Sb_3O_2F_5$ // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 4. С. 613–615. DOI: 10.7868/S002347611304019X.
31. Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. Молекулярные комплексные соединения галогенидов сурьмы(III) // Коорд. химия. 1989. Т. 15, № 11. С. 1444–1465.
32. Levason W., Reid G. // In Comprehensive Coordination Chemistry II. McCleverty J. A., Meyer T. J. Eds.-in-Chief. Vol. 3. Coordination Chemistry of the s, p, and f Metals. Parkin G. F., Ed. Chapter 3.6. Arsenic, Antimony, and Bismuth. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 465–544.

33. Земнухова Л.А. Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV): дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 1998. 290 с.
34. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. М.: Наука, 1990. 259 с.
35. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Семенова Т.Л. Комплексные соединения трифторида сурьмы с диметилсульфоксидом // Коорд. химия. 1983. Т. 9, № 10. С. 1369–1372.
36. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. Спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ некоторых фторацетиоантимонатов(III) // Коорд. химия. 1988. Т. 14, № 12. С. 1641–1643.
37. Присяжнюк А.А., Сохраненко Г.П., Шелогурова Н.К., Ткаченко В.Н. Исследование систем SbF_3 — 2-МБТ — ДМФА ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}$) методами физико-химического анализа // VII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов Душанбе, 9–11 окт. 1984 г.: тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 272.
38. Сохраненко Г.П., Ткаченко В.Н. Система SbF_3 — 2-МБТ — ДМФА при 20 °С. Одесса, 1988. 9 с. Деп. В УкрНИИТИ, № 2976 – Ук 88.
39. Сулейманов Х., Порай-Кошиц М.А., Анцышкина А. С., Сулайманкулов К. Клатратно-координационное строение кристаллов декакарбамида иодида никеля // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. С. 3394–3396.
40. Bourgault M., Fourcade R., Ducourant B., Mascherpa G. Structure cristalline de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{SbF}_3$ // Rev. Chim. Miner. 1979. Vol. 16. P. 151–155.
41. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Самарец Л.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса оксофторида сурьмы с мочевиной // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 3. С. 374–379.
42. Bourgault M., Fourcade R., Mascherpa G. Mise en' evidence de l'entite $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ dans un compose d'addition moleculaire avec l'urce etude structural de $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 36, N 2. P. 214–220.
43. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Рыкованов В.Н., Кузнецов С.И. Особенности изменения параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в некоторых фторидных комплексных соединениях сурьмы(III) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 3. С. 544–548.
44. Levason W., Light M., Maheshwari S., Reid G., Zhang W. Unusual neutral ligand coordination to arsenic and antimony trifluoride // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 5291–5297. DOI: 10.1039/c1dt10113g.

45. Benjamin S.L., Burt J., Levason W., Reid G., Webster M. Synthesis and Structures of Antimony Trifluoride Complexes with N-Heterocyclic Ligands // *J. Fluor. Chem.* 2012. Vol. 135. P. 108–113.
46. Alonzo G., Consiglio M., Maggio F., Bertazzi N. Synthesis, antimony-121 mössbauer and infrared spectral characterization of antimony trifluoride and catecholatoantimony(III) fluoride adducts with tridentate nitrogen donors // *Inorg. Chim. Acta.* 1988. Vol. 147, N 2. P. 217–220. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83374-5.
47. Battaglia L.P., Corradi A. B., Pelosi G., Cantoni A., Alonzo G., Bertazzi N. Crystal and Molecular Structure of Antimony Trifluoride-terpyridine 1:1 Adduct: A Case of Pseudo-Pentagonal-Bipyramidal Geometry // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991. Vol. 11. P. 3153–3155.
48. Рыжаков А.В., Алексеева О.О., Родина Л.Л. Новые тенденции в химии молекулярных комплексов гетероароматических N-оксидов // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.* 2009. Вып. 1. С. 67–77.
49. Dewan J.C., Edwards A.J., Guerchais J.E., Petillon F. Fluoride Crystal Structure. Part XXV. Trifluorobis (4-metoxypyridine N-oxide) antimony(III) Hydrate // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975. N 21. P. 2295–2297.
50. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Исакова И.В., Татарина Э.С., Санникова В.А., Мизинкина Ю.А. Координационные соединения металлов с никотиновой кислотой и ее производными // *Вестн. Кузбасского государственного технического ун-та.* 2020. № 1. С. 76–84. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-1-76-84.
51. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Теплухина Л.В. Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с амидом никотиновой кислоты // *Коорд. химия.* 1991. Т. 17, № 1. С. 29–34.
52. Давидович Р.Л., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с амидом никотиновой кислоты $SbF_3 \cdot 2L$ // *Коорд. химия.* 1995. Т. 21, № 1. С. 20–22.
53. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом ЯКР $^{121,123}Sb$ // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1998. № 11. С. 2232–2236.
54. Schaften M., Pebler J., Borgsen B., Weller F., Dehnick K. ^{121}Sb -Mössbauer-spectroscopische und structurchemische Untersuchungen an Kronenethercomplexen $SbX_3(15\text{-Krone-5})$ mit $X = F, Cl, Br, I$. Eine Analyse der Orbitalbesetzungszahlen // *Z. Naturforsch.* 1990. Vol. 45 B, N 9. P. 1243–1250.

55. Ганин Э.В. Взаимодействие краун-эфиров с фторидами бора(III), кремния(IV), германия(IV), олова(IV), сурьмы(III) в присутствии воды // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1419–1421.
56. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Остапчук Л.В. Комплексы трифторида сурьмы с восемнадцатичленными краун-эфирами // Коорд. химия. 1996. Т. 22, № 6. С. 511.
57. Becker I., Windhaus M., Mattes R. Synthesis, Sb-121-Mossbauer Spectra and Structures of $[\text{SbF}_3(18\text{-crown-6})]$, $[\text{SbF}_3(18\text{-crown-6})\cdot\text{CHCN}]$, and $[(\text{SbF}_3)_2(12\text{-crown-4})]$ // Z. Naturforsch., B-A. J. Chem. Sci. 1994. Vol. 49, N 7. P. 870–876.
58. Lipkowski J., Fonari M.S., Kravtsov V.Ch., Simonov Y.A., Ganin E.V., Gelmboldt V.O. Antimony(III) fluoride: inclusion complexes with crown ethers // J. Chem. Crystallogr. 1996. Vol. 26, N 12. P. 823–833. DOI: 10.1007/BF01670315.
59. Fonari M.S., Simonov Y.A., Kravtsov V.C., Lipkowski J., Bocelli G., Ganin E.V., Gelmboldt V.O. Novel and elegant modes of SbF_3 coordination in the complexes with azacrown ethers // J. Chem. Crystallogr. 1999. Vol. 29. P. 1245–1254. DOI: 10.1023/A:1009500822516.
60. Fonari M.S., Ganin E.V., Gelmboldt V.O., Lipkowski J., Kotlyar S.A., Kamalov G.L. The 1:1 adduct of antimony trifluoride with [1.5]dibenzothia-18-crown-6 // Acta Crystallogr., Sect. E Structure Reports Online. 2006. Vol. 62, № 5. m1021–m1023. DOI: 10.1107/s1600536806012451.
61. Farina P., Levason W., Reid G. Synthesis and structures of antimony(III) halide complexes with oxa-thia and oxa-selena crowns // Polyheron. 2013. Vol. 55. P. 102–108. DOI: 10.1016/j.poly.2013.02.063.
62. Bourgault M., Fourcade R., Mascherpa G. Structure of $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot\text{SbF}_3$ — influence of secondary bonds and interaction of free-electron pair and pi-pair // Rev. Chim. Miner. 1978. Vol. 15. P. 233–241.
63. Bombieri G., Bruno G., Nicolo F., Alonzo G., Bertazzi N. Preparation, Crystal and Molecular Structure, and Antimony-121 Mossbauer Spectrum of Trifluoro(1,10-Phenanthroline)(Thiourea)-Antimony(III) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. Vol. 10. P. 2451–2454.
64. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Коорд. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
65. Давидович Р.Л. Координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами – новый класс комплексных фторидов металлов // Вестн. ДВО РАН. 2021. № 5. С. 9–32.

66. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties. Dordrecht, Netherlands: Springer. 2014. 574 p.
67. Makarenko N.V., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Crystal structure and ion mobility in the antimony(III) fluoride complex with glycine $2\text{SbF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ // J. Fluor. Chem. 2018. Vol. 213. P. 56–60. DOI: 10.1016/J.JFLUCHEM.2018.07.004
68. Войт Е.И., Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с γ -глицином // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60, № 4. С. 665–665. DOI: 10.26902/JSC_id39828.
69. Макаренко Н.В. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с кислород- и азотсодержащими органическими лигандами: синтез, состав, строение, свойства: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2011. 176 с.
70. Ковалева Е.В. Синтез, строение и свойства фторсодержащих соединений сурьмы(III): дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2004. 132 с.
71. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с *DL*-валином. Кристаллическая структура молекулярного комплекса $\text{SbF}_3 \cdot \{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-\}$ // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 125–131.
72. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Макаренко Н.В., Слободюк А.Б., Меркулов Е.Б., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. Термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с α -аминокислотами // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57, № 9. С. 1344–1349.
73. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с *L*-лейцином // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 792–795.
74. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-фенилаланином // Журн. структ. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 630–634.
75. Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Кавун В.Я., Земнухова Л.А. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с аминокислотами: синтез, строение, свойства // Успехи синтеза и комплексообразования: тез. докл. 2-й Всерос. науч. конф. с междунар. участием. М.: Российский ун-т дружбы народов, 2012, часть 2. С. 26.

76. Sawyer J.F., Gillespie R.J. The Stereochemistry of Sb(III) Halides and Some Related Compounds // Progress in Inorganic Chemistry. 1986. Vol. 34. P. 65–113.
77. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III и V групп. М.: Наука, 1976. 284 с.
78. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III–V групп и уранила. М.: Наука, 1977. 284 с.
79. Makarenko N.V., Udovenko A.A., Zemnukhova L.A., Kavun V. Ya., Polyantsev M.M. Synthesis, crystal structure and ion mobility in the complex fluorides of antimony(III) with the lithium cation // J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 168. P. 184–188. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.09.027.
80. Калинин Ф.В., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. Системы MF – M'F₃ (M = Li, Na, K; M' = Sb, Bi) // Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27, № 11. С. 2916–2920.
81. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Синтез и термическая устойчивость комплексных фторидов трехвалентной сурьмы // Коорд. химия. 1975. Т. 1, № 4. С. 477–481.
82. Habibi N., Bonnet B., Ducourant B. Redetermination de la structure cristalline de tetrafluoroantimonate(III) de sodium NaSbF₄ — interaction liaison fluor — paire electronique libre // J. Fluor. Chem. 1978. Vol. 12, N 3. P. 237–247.
83. Fourcade R., Mascherpa G., Philippot E., Maurin M. Etude structural du pentafluoroanimonate (III) de sodium // Rev. Chim. Min. 1974. Vol. 11, № 1. P. 481–482.
84. Charles J.B., Gnanam F.D. Vickers micromechanical indentation of NaSb₂F₇ and Na₃Sb₄F₁₅ single crystals // J. Mater. Sci. Lett. 1990. Vol. 9, N 2. P. 165–166.
85. Fourcade R., Mascherpa G., Philippot E. Structure cristalline et moleculaire de NaSb₃F₁₀ // Acta crystallogr. 1975. Vol. B31, N 9. P. 2322–2327.
86. Zhang G., Qin J., Liu T., Li Y., Wu Y., Chen C. NaSb₃F₁₀: A new second-order nonlinear optical crystal to be used in the IR region with very high laser damage threshold // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95, № 26. P. 261104. DOI: 10.1063/1.3257728.
87. Fourcade R., Mascherpa G., Ducourant B. Etude structural d'un polyfluoroantimonate de sodium Na₃Sb₅F₁₈ // Rev. chim. minér. 1983. Vol. 20. P. 837–844.
88. Benet Charles J., Gnanam F.D. X-ray and electrical characterization of NaSb₂F₇ single crystals // Mater. Chem. Phys. 1994. Vol. 38. P. 337–341. DOI: 10.1016/0254-0584(94)90210-0.

89. Zemnukhova L.A., Udovenko A.A., Makarenko N.V., Fedorishcheva G.A., Kavun V.Ya., Slododyuk A.B., Didenko N.A. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Sodium Heptafluorodiantimonate(III) Hydrate ($\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) // *J. Fluor.Chem.* 2013. Vol. 156. P. 298–302. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.07.010.
90. Zemnukhova L., Udovenko A., Makarenko N., Panasenko A., Kavun V. New Fluorine-Containing Antimony(III) Complexes in the System $\text{NaNCS} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$: Composition, Structure, and Properties // 17th European Symposium on Fluorine Chemistry: Book of Abstrs. Paris: Paris, 2013. P. 356.
91. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А., Теплухина Л.В. Исследование взаимодействия роданидов одновалентных катионов и SbF_3 в водном растворе. М., 1989. 21 с. Деп. в ВИНТИ 17.02.89. № 1012 – В89.
92. Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура $\text{NaSb}_2\text{F}_6(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ – первого гидроксофторантимоната(III) // *Коорд. химия.* 1993. Т. 19, № 1. С. 25–27.
93. Benet C.J., Sivakumar K., Gnanam F.D. Growth and characterization of $\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{F}_9$ single crystals // *Cryst. Res. Technol.* 1990. Vol. 25. P. 1259–1263. DOI: 10.1002/crat.2170251105.
94. Benet C.J., Gnanam F.D. Dielectric studies of sodium fluoroantimonite single crystals // *Cryst. Res. Technol.* 1994. Vol. 29. P. 707–712. DOI: 10.1002/crat.2170290525.
95. Besky J.C., Anbuselvam J., Shabu R., Paul R.S. Growth and Characterization of Sodium Penta Fluoro Antimonate Inorganic NLO Crystal // *International Journal of ChemTech Research.* 2015. Vol. 8, № 8. P. 250–259.
96. Moskvich Y.N., Cherkasov V.I., Polyakov A.M., Suchovskii A.A., Davidovich R.L. NMR study of internal motions in a new family of ionic conductors M_2SbF_5 // *Phys. stat. sol. (b).* 1989. Vol. 156, № 2. P. 615–631.
97. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А. Особенности ионных движений, фазовые переходы и ионная проводимость в тетрафтороантимонатах(III) щелочных металлов, MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *Коорд. химия.* 2004. Т. 30, № 7. С. 540–545.
98. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Кузнецов С.И. Исследование температурной зависимости параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ для некоторых комплексных соединений трехвалентной сурьмы // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. № 3. С. 561–565.

99. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Сергиенко В.И., Костин В.И., Кузнецов С.И. Исследование тетрафторантимонатов(III) натрия, калия, аммония и гуанидиния методами ЯКР и ИК спектроскопии // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 9. С. 1216–1220.
100. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование некоторых комплексных соединений Sb(III) методом ЯКР // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45, № 9. С. 1764–1767.
101. Семин Г.К., Земнухова Л.А., Лотфуллин Р.Ш. Проявление электронно-ядерных движений в спектрах ЯКР ^{123}Sb пентафторантимонатов(III) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1988–1990.
102. Урбонавичюс В.В. Фазовые переходы в комплексных фторидных соединениях сурьмы: дис. ... канд. ф.-м. наук. Вильнюс, 1985. 167 с.
103. Москвич Ю.Н., Поляков А.М., Черкасов Б.И., Суховский А.А., Давидович Р.Л. Исследование магнитного экранирования ядер ^{19}F и внутренних движений в новом семействе ионных проводников M_2SbF_5 методом ЯМР // [Препринт]. № 504Ф; Акад. наук СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л. В. Киренского. Красноярск: ИФ СО АН СССР. 1988. 48 с.
104. Опаловский А.А., Гудимович Т.Ф., Сохраненко Г.П. Исследование систем $\text{НСООН} - \text{SbF}_3 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, № 7. С. 1958–1964.
105. Опаловский А.А., Гудимович Т.Ф., Сохраненко Г.П. Физико-химическое исследование систем $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{SbF}_3 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}$) // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28, № 7. С. 1797–1800.
106. Morteza M. Contribution a l'etude des fluoroantimonates III alcalins d'ammonium et de thallium: These doct. ing. Univ. sci. et tech. Languedoc, 1973. 104 p.
107. Чибирова Ф.Х. Исследование соединений Sb(III) и Sn(II) методами γ -резонансной и рентгеноэлектронной спектроскопии: автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. Москва, 1977. 20 с.
108. Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В., Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И. Синтез и электропроводность фторантимонатов(III) щелочных металлов // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29, № 3. С. 703–705.
109. Ревзин Г.Е. Способ получения комплексных фторидов калия, рубидия, цезия: а.с. 265089 СССР. №. 1163402/23-26; заявл. 13.VI.1967; опубл. 26.VIII.1970, Бюл. № 27. 2с.
110. Земнухова Л.А., Кавун В.Я., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Давидович Р.Л. Синтез и исследование нового пентафторантимо-

- ната(III) калия $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42, № 9. С. 1463–1467.
111. Ducourant B., Fourcade R. Sur quelques nouveaux fluorantimonates(III) // Comptes Rendus Acad. Sci. Paris. 1976. Vol. 282. С, № 16. P. 741–744.
112. Ducourant B., Fourcade R., Philippot E., Mascherpa G. Structure cristalline du tridecafluorotetraantimonate(III) de potassium // Rev. Chim. Min. 1975. Vol. 12, № 7. P. 553–562.
113. Mastin S.H., Ryan R.R. Crystal Structure of KSb_2F_7 . On the existence of $Sb_2F_7^-$ ion // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10, № 8. P. 1757–1760.
114. Ryan R.R., Cromer D.T. Structures of the MF_3E type. The crystal structure of ammonium pentafluoroantimonate(III) // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 2322–2324.
115. Удовенко А.А., Эйберман М.Ф., Иванов С.Б., Левин А.А., Сергиенко С.С. Рентгеноструктурное исследование последовательных фазовых переходов в пентафторантимонате(III) калия в интервале 323–98 К. Часть I. Динамика, симметрия и параметры решетки // Кристаллография. 1992. Т. 37, № 3. С. 729–734.
116. Эйберман М.Ф., Удовенко А.А., Давидович Р.Л. Рентгеноструктурное исследование последовательных фазовых переходов в пентафторантимонате(III) калия в интервале 323–98 К. Часть II. Кристаллическая структура // Кристаллография. 1992. Т. 37, № 3. С. 735–752.
117. Эйберман М.Ф., Удовенко А.А. Рентгеноструктурное исследование последовательных фазовых переходов в пентафторантимонате(III) калия в интервале 323–98 К. Часть III. Структурная модуляция // Кристаллография. 1992. Т. 37, № 3. С. 753–758.
118. Habibi N., Ducourant B., Bonnet B., Fourcade R. Redetermination de la structure cristalline de $KSbF_4$ – liaison fluor dans les fluoroantimonates(III) // J. Fluor. Chem. 1978. Vol. 12, № 1. P. 63–72.
119. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура β -тетрафтороантимоната(III) калия (β - $KSbF_4$) // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58, № 4. С. 850–852.
120. Plaszynsky B. Thermal decomposition of potassium, rubidium, and cesium M_2SbF_5 // Thermochim. Acta. 1981. Vol. 43, № 2. P. 173–182.
121. Yamada K., Ohnuki Y., Okhi H., Okuda T. New anionic conductor $KSbF_4$ with fluorite structure // Chem. Letters. 1999. Vol. 28, № 7. P. 627–628.
122. Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Кайдалова Т.А., Давидович Р.Л., Сорокин Н.И. Исследование гептафтордиантимонатов(III) калия, рубидия и цезия методами ЯКР ^{123}Sb и ЯМР ^{19}F // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 11. С. 1842–1848.

123. Зими́на Г.В., Садохина Л.А., Кузина Т.И. Фторметаллатные соединения калия, рубидия и цезия — перспективные неорганические соединения // Всесоюзн. совещание «Перспективы расширения ассортимента химических реактивов для обеспечения потребностей ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований»: тез. докл. Ярославль, 1987. С. 51.
124. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Полянцеv М.М., Земнухова Л.А. Ионная подвижность и фазовые переходы в гептафтородиантимонатах MSb_2F_7 и $Cs_{(1-x)}M'_xSb_2F_7$ ($M' = K, NH_4$) по данным ЯМР и ДСК // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54. Приложение № 1. С. S139–S146.
125. Уваров Н.Ф., Кавун В.Я., Земнухова Л.А. Проводимость и внутренняя подвижность во фторантимонатах калия и цезия // Сборник трудов 1 Международного сибирского семинара «Современные неорганические фториды». Новосибирск, 2003. С. 252–260.
126. Zemnukhova L.A., Davidovich R.L., Gordienko P.S., Grigas J., Kovriyanov A.N., Kuznetsov S.I., Kaidalova T.A., Urbonavicius V. Investigation of Phase Transitions in K_2SbF_5 // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 80. P. 553–558.
127. Davidovich R.L., Gordienko P.S., Grigas J., Kaidalova T.A., Urbonavicius V., Zemnukhova L.A. Phase Transitions in $KSbF_4$ // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. Vol. 84. P. 387–392.
128. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Давидович Р.Л. Изменение формы линий ЯКР ^{123}Sb в K_2SbF_5 при фазовых переходах // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2497–2500.
129. Panich A.M., Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. Nuclear quadrupole resonance study of phase transitions and incommensurability in K_2SbF_5 // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. P. 1609–1616.
130. Zemnukhova L.A., Kuznetsov S.I. The temperature dependences of ^{123}Sb NQR parameters in the antimony(III) complex compounds XSb_2F_7 ($X = K, Cs, Tl, CN_3H_6$) // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a, № 6–7. P. 465–468.
131. Panich A.M., Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. Incommensurability and domain structure of K_2SbF_5 // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a, № 6–7. P. 456–460.
132. Job C.B., Charles J.B. Growth, structural and microhardness studies of KSb_2F_7 and KSb_4F_{13} crystals // Ind. J. Pure Appl. Phys. 2011. Vol. 49, № 12. P. 820–824.
133. Job C.B., Ganesan K., Charles J.B. Growth, Structural, Vibrational, Mechanical, and Dielectric Studies of KSb_2F_7 Crystals // Der Pharma Chemica. 2011. Vol. 3, № 6. P. 41–52.

134. Shabu R., Besky J.C., Paul R.S. Growth, Structural and Micro hardness studies of KSbF_4 and K_2SbF_5 crystals // *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2015. Vol. 2, № 7. P. 26–29.
135. Job C.B., Kumar R.T.A., Paul R.S. Growth, structural, vibrational, mechanical and dielectric studies of KSbF_4 crystal // *Optik*. 2016. Vol. 127, № 1. P. 55–59. DOI: 10.1016/j.ijleo.2015.10.094.
136. Job C.B., Shabu R., Paulraj S. Growth, Structural, Optical, and Photo conductivity Studies of Potassium Tetra Fluoro Antimonate Crystal // *Optik*. 2016. Vol. 127, Is. 8. P. 3783–3787. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.01.048.
137. Опаловский А.А., Гудимович Т.Ф., Сохраненко Г.П. Комплексообразование трифторида сурьмы в уксусной кислоте // *Журн. неорг. химии*. 1976. Т. 21, № 9. С. 2535–2.
138. Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. $^{121,123}\text{Sb}$ and ^{209}Bi Nuclear Quadrupole Resonance Study of Complexes compounds of Antimony(III) and Bismuth(III) in the temperature range 77–400 K // *Z. Naturforsch.* 1998. V. 53a. P. 573–584.
139. Кавун В.Я., Удовенко А.А., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. Ионная подвижность, структурная химия, фазовые переходы и электрофизические свойства тетрафтороантимонатов(III) рубидия и таллия(I) // *Журн. неорг. химии*. 2003. Т. 48, № 6. С. 973–978.
140. Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G. Structure cristalline de $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ (M = NH_4 , Rb, Tl) // *Rev. Chem. min.* 1983. Vol. 20, № 3. P. 314–320.
141. Tichit D., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G. Structure cristalline de RbSb_2F_7 // *J. Fluor. Chem.* 1979. Vol. 13, № 1. P. 45–53.
142. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Кристаллические структуры тетрафтороантимонатов(III) рубидия и 4-амино-1,2,4-триазолия // *Коорд. химия*. 2004. Т. 30, № 8. С. 587–591.
143. Опаловский А.А., Гудимович Т.Ф., Сохраненко Г.П. Комплексообразование фторида сурьмы(III) с фторидами редких щелочных металлов в муравьиной кислоте // *Журн. неорг. химии*. 1981. Т. 26, № 12. С. 3355–3359.
144. Ryan R.R., Mastin S.H., Larson A.C. The Geometry of the Heptafluorodiantimonate Ion. The Crystal Structure of Cesium Heptafluorodiantimonate(III) // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, № 12. P. 2793–2795.
145. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Земнухова Л.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура пентадекафторотетраантимонатов(III) аммония и цезия, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ // *Коорд. химия*. 2001. Т. 27, № 7. С. 514–517.

146. Овчинников В.Е., Удовенко А.А., Соловьева Л.П., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) цезия CsSbF_4 // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 11. С. 1539–1541.
147. Опаловский А.А., Гудимович Т.Ф., Сохраненко Г.П., Попов В.П. Системы $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{SbF}_3 - \text{NH}_4\text{F}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{SbF}_3 - \text{CsF}$ // Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21, № 10. С. 2811–2817.
148. Ballard J.G., Birchall Th., Fourcade R., Mascherpa G. Antimony-121 Mossbauer spectra of some fluoroantimonates(III) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. № 23. P. 2409–2412.
149. Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Кузнецов С.И., Бабушкина Т.А. Кристаллическая структура и параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ тридекафторотетраантимоната(III) аммония $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58, № 4. С. 729–733.
150. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 1. С. 14–16.
151. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Сорокин Н.И., Земнухова Л.А., Кайдалова Т.А., Меркулов Е.Б. Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность в тетрафтороантимонате и гептафтородиантимонате(III) аммония // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42, № 4. С. 685–694.
152. Овчинников В.Е., Удовенко А.А., Соловьева Л.П., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. Кристаллические структуры тетрафтороантимонатов(III) таллия и аммония // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 5. С. 697–701.
153. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Гордиенко П.С., Давидович Р.Л., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. Кристаллическая структура и фазовые переходы $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ в интервале температур 311–123 К // Коорд. химия. 1987. Т. 13, № 4. С. 558–569.
154. Макарова И.П., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Симонов В.И. Деформационная электронная плотность в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 1. С. 126–129.
155. Kobayashi A., Yoshioka Y., Nakamura N., Chihara H. Nuclear magnetic and quadrupole-resonance studies of phase transitions in crystalline $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ and $(\text{ND}_4)_2\text{SbF}_5$ // Z. Naturforsch. 1988. Vol. 43a, № 3. P. 233–238.
156. Самуленис В., Урбонавичюс В., Давидович Р.Л. Скорость и поглощение ультразвука в области фазовых переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ // Литовский физич. сборник. 1987. Т. 27, № 3. С. 361–365.
157. Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Эйберман М.Ф., Давидович Р.Л., Нарнов Б.А. Кристаллооптические исследования монокристал-

- лов $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ // VI Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов: тез. докл. Новосибирск, 1981. С. 70.
158. Гордиенко П.С., Буланова С.Б., Коврянов А.Н., Горев М.В., Жигалов В.П. Исследование низкотемпературной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$. М., 1983. 11 с. Деп. в ВИНТИ 14.04.83, № 1982–83.
159. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Бровкина О.В. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость во фтороантимонатах(III) аммония: $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и NH_4SbF_4 // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49, № 6. С. 1012–1020.
160. Jenila R.M., Venus S.A., Charles J.B., Rajasekaran T.R., Potheher I.V. Growth and comparison of physicochemical properties of pure, Ca^{2+} and Sr^{2+} doped $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ single crystals for electro optic application // *Optik*. 2013. Vol. 124, № 18. P. 3618–3622. DOI: 10.1016/j.ijleo.2012.11.008.
161. Jenila R.M., Potheher I.V., Vimalan M., Rajasekaran T.R. A comparative analysis on growth and physicochemical properties of pure and impurity added NH_4SbF_4 single crystals: a novel electro-optic material // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2015. Vol. 26, № 9. P. 6419–6426.
162. Nakamura N. NQR Studies of Phase Transitions and Intermolecular Interactions in crystals // *Z. Naturforsch.* 1986. Vol. 41a, N 1–2. P. 243–248.
163. Avkhutskiy L.M., Davidovich R.L., Zemnukhova L.A., Gordienko P.S., Urbonavicius V., Grigas J. Peculiarities of Phase Transitions and Physical Properties in $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1983. Vol. 116. P. 483–488.
164. Кавун В.Я., Удовенко А.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А. Ионные движения, строение, фазовый переход и электропроводность в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43, № 2. С. 267–273.
165. Кавун В.Я., Удовенко А.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б. Внутренняя подвижность, строение и ионная проводимость в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ // Исследовано в России. 2001. 101. С. 1117–1125.
166. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Бровкина О.В., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) состава $\text{M}_n\text{Sb}_x\text{F}_y$ (M — катионы щелочного металла, аммония и таллия; $n = 1-3$; $x = 1-4$) // *Электрохимия*. 2005. Т. 41, № 5. С. 560–572.
167. Кавун В.Я., Удовенко А.А., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б. Ионные движения, фазовые переходы и строение

- комплексных фторидов сурьмы(III), содержащих ионы аммония: $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ // Исследовано в России. 2001. 1549.
168. Dhas R.C., Charles J.B., Gnanam F.D. Growth and microhardness studies on $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ single crystals // J. Cryst. Growth. 1994. Vol. 137. P. 295–298.
169. Dhas R.C., Charles J.B., Gnanam F.D. Growth and microhardness of $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ single crystals // J. Mater. Sci. Lett. 1993. Vol. 12. P. 1395–1397.
170. Bystrom A., Wilhelmi K.-A. The crystal structure of $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ and isomorphous compounds // Arkiv Kemi. 1950. B. 3, № 3. P. 17–30.
171. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура тридекафторотетраантимоната(III) таллия, $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 334–335.
172. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Давидович Р.Л., Михайлов Ю.Н., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура гептафтородиантимоната(III) таллия, TlSb_2F_7 // Коорд. химия. 2000. Т. 26, № 9. С. 662–665.
173. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б. Внутренняя подвижность, фазовый переход и ионная проводимость в гептафтородиантимонате (III) таллия // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43, № 5. С. 827–832.
174. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Polyantsev M.M., Zemnukhova L.A. Peculiarities of Ionic Mobility and Superionic Conductivity in Thallium(I) Fluoroantimonates(III). A review // J. Solid State Chem. 2022. V. 307, 122833 DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122833
175. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Удовенко А.А., Земнухова Л.А. Внутренняя подвижность, строение, фазовые переходы и ионная проводимость во фтороантимонатах(III) таллия: $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ и $\text{TlSb}_3\text{F}_{10}$ // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, № 4. С. 661–668.
176. Zemnukhova L.A., Kuznetsov S.I. The temperature dependences of ^{123}Sb NQR parameters in the antimony(III) complex compounds XSb_2F_7 ($X = \text{K}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{CN}_3\text{H}_6$) // Z. Naturforsch. 2002. V. 57 a. P. 465–468.
177. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Рыкованов В.Н., Игнатъева Л.Н., Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Исследование динамики кристаллических решеток Tl_2SbF_5 и TlSbF_4 спектроскопическими методами // V Всесоюзное совещание «Спектроскопия координационных соединений»: тез. докл. Краснодар, 1988. С. 228.

178. Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Федорищева Г.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Синтез, строение и спектры ЯКР ^{121,123}Sb фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // X Симпозиум по химии неорганических фторидов: тез. докл. Москва, 1998. С. 59.
179. Lipka A. Zur Strukturchemie von Chloroantimonaten (III) // Z. Kristallogr. 1982. В. 159, № 1–4. Р. 88–90.
180. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Иванов С.Б., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) гуанидиния при 297 и 153 К // Коорд. химия. 1990. Т. 16, № 4. С. 448–452.
181. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Логвинова В.Б., Теплухина Л.В. Фторантимонаты(III) органических оснований. М., 1989. 15 с. Деп. в ВИНТИ 17.02.89, № 1013 – В89.
182. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А. Фторантимонаты(III) некоторых гетероциклических оснований // Коорд. химия. 1990. Т. 16, № 10. С. 1319–1321.
183. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Михайлов Ю.Н. Кристаллическая структура (1,2,4-триазолий) Sb₂F₇ // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 9. С. 655–657.
184. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллические структуры тетрафторантимонатов(III) моно- и дипротонированного катионов 3-амино-1,2,4-триазолия // Журн. структ. химии. 2012. Т. 53, № 1. С. 110–116.
185. Bourgault M., Tichit D., Fourcade R., Mascherpa G. Preparation et caractérisation des composés dans les systèmes binaires SbF₃ — RF (R = pyridinium, 2-chloropyridinium, 3-chloropyridinium, 2-bromopyridinium, and 3-bromopyridinium) // J. Fluor. Chem. 1979. Vol. 14, № 2. P. 177–181.
186. Barbes H., Mascherpa G., Fourcade R., Ducurant B. Corrélations conductivité protonique-Structures dans le difluorure et le pentafluoroantimonate III d'hydrazinium: Structure cristalline de N₂H₆SbF₅ // J. Solid State Chem. 1985. Vol. 60, № 1. P. 95–100.
187. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Семенова Т.Л., Кайдалова Т.А. Фторантимонаты(III) этилендиаммония // Коорд. химия. 1986. Т. 12, № 7. С. 924–928.
188. Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Полянцев М.М., Макаренко Н.В., Бровкина О.В. Термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах (C₂H₆NO₂)SbF₄ и (C₂H₆NO₂)₃[InF₆] // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 734–747. DOI: 10.26902/JSC_id55410.

189. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура моногидрата и безводного тетрафторантимонатов(III) β-аланиния // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 4. С. 243–247.
190. Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Земнухова Л.А. Синтез, строение и свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 6. С. 5–22. DOI: 10.25808/08697698.2019.208.6.001.
191. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В. Свойства комплексных фторантимонатов(III) с аминокислотами // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 5. С. 825–830.
192. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Экотоксикологические свойства комплексных фторидных соединений сурьмы(III) // Вестн. Томского ун-та. Химия. 2019. № 13. С. 28–41. DOI: 10.17223/24135542/13/4.
193. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура моногидрата тетрафтороантимоната(III) DL-валиния // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59, № 7. С. 1712–1716. DOI: 10.26902/JSC20180718.
194. Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Slobodyuk A.B., Makarenko N.V., Kovalева E.V., Zemnukhova L.A. Thermal properties and ion mobility in the antimony(III) fluoride complexes with DL-valine ($C_3H_{12}NO_2$)SbF₄·H₂O and DL-serine ($C_3H_8NO_3$)Sb₂F₇. Crystal structure of ($C_3H_{12}NO_2$)SbF₄·H₂O compound // J. Fluor. Chem. 2019. Vol. 217. P. 50–57. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.11.004.
195. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) L-лейцина // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 940–944.
196. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) DL-сериния // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 558–562.
197. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура гептафтородиантимоната(III) DL-сериния // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1474–1479. DOI: 10.26902/JSC20180624.
198. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Лебедева Н.Ш., Федорищева Г.А. Исследование процессов комплексообразования в системе KF — SbF₃ — H₂O методом калориметрического титрования // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 3. С. 168–171.

199. Буслаев Ю.А., Пешков В.В. Исследование процессов комплексообразования в растворах трехфтористой сурьмы методом ЯМР ^{19}F // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18, № 6. С. 1523–1526.
200. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Коньшин В.В. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) в растворе методом ЯМР ^{19}F // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 809–811.
201. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Тарасов В.П. Ядерный магнитный резонанс водных растворов фторокомплексов. 7. Фторогаллаты // Журн. структурной химии. 1974. Т. 15, № 2. С. 200–204.
202. Петросянц С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А. Смешанные галогенидные и псевдогалогенидные комплексы индия(III) в водном растворе по данным ЯМР // Коорд. химия. 1989. Т. 15, № 11. С. 1493–1500.
203. Rosenheim A. Über tetragene doppelsalzedes antimonfluorids // Z. anorg. Chem. 1909. Vol. 61. P. 187–201.
204. Вознесенский С.А. Исследование процессов фторирования. Трехфтористая сурьма как фторирующий реагент // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9, № 23. С. 2148–2152.
205. Fluckiger F. Über die fluorsalze des antimon // Pogg. Ann. 1852. Vol. 87. P. 245–267.
206. Breck D.W., Harvey J.L., Haenlender H.M. The solubility of antimony(III) fluoride in organic compounds // J. Phys. Colloid Chem. 1949. Vol. 53, № 6. P. 906–912.
207. Shiemann G. Die Organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik. Technische Fortschrittsberichte. Darmstadt. 1951. S. 222. DOI: 10.1007/978-3-642-95940-0_2.
208. Müller R., Dathe Chr. Über fluorchemie. XVIII. Versuche hydroxofluoroantimonsäure in wässrigen lösungen von antimontrifluorid nachzuweisen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1967. Vol. 349, № 3/4. P. 131–138.
209. Лапташ Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.А., Белолипец А.Ю., Земнухова Л.А. Гидролиз фторидных соединений сурьмы(III) // Журн. структурной химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 907–913.
210. Ильин Е.Г., Зозулин А.Н., Буслаев Ю.А. ЯМР ^{17}O в оценке связи кислорода с центральным ионом на примере продуктов гидролиза пентафторидов ниобия, тантала, мышьяка, сурьмы. Симбатность изменения химических сдвигов ЯМР ^{17}O и ЯМР ^{19}F // Доклады АН. 2002. Т. 384, № 3. С. 355–358.
211. Земнухова Л.А., Макаренко Н.В. Способ получения металлической сурьмы из сурьмяного сырья: пат. 2409686 Рос. Федерация. № 2010113835/02; заявл. 04.08.2010; опублик. 20.01.2011, Бюл. № 2. 7 с.

212. Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // Кристаллография. 1997. Т. 42, № 6. С. 1141–1152.
213. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Баргий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа $A_3^I B_2^V C_9^{VII}$ (A^I — Rb, Cs; B^V — Sb, Bi; C^{VII} — Br, I) и твердые растворы на их основе // Неорг. матер. 1997. Т. 33, № 4. С. 431–435.
214. Nabibi N., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G. Etude des pentafluoroantimonates(III) simple et double de sodium // Bull. Soc. Chim. France. 1974. № 1–2, Part 1. P. 21–26.
215. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. Пентафторантимонаты(III) со смешанными одновалентными катионами // Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40, № 10. С. 1608–1614.
216. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. ЯКР $^{121,123}Sb$ исследование твердых фаз, образующихся в системах $(MF)_{1-x} — (M'F)_x — SbF_3 — H_2O$ ($M, M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1999. № 1. С. 109–112.
217. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. Исследование изоморфизма в комплексных фторсодержащих соединениях сурьмы(III) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1999. № 1. С. 103–108.
218. Федоров П.П., Медведева Л.В., Бондарева О.С., Соболев Б.П. Термическая устойчивость соединений $LiNaR_2F_8$ ($R = Ho, Lu, Y$) // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35, № 11. С. 2828–2830.
219. Герасименко А.В., Земнухова Л.А., Кавун В.Я., Попов Д.Ю., Давидович Р.Л. Особенности химической связи в координационных соединениях $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ и $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ // I Национальная кристаллохимическая конференция: тез. докл. Черноголовка, 1998. С. 176.
220. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Попов Д.Ю., Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Строение, внутренняя подвижность комплексных ионов и молекул воды в соединениях $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ и $NaRbSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ // Исследовано в России. 2001. 092. С. 1017–1028.
221. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Попов Д.Ю., Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура, динамика молекул воды и ионов фтора в соединениях $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ и $NaRbSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 472–481.
222. Chacko E., Linet J.M., Mary S., Priya N.S., Vesta C., Boaz B.M., Das S.J. Growth and microhardness studies of mixed crystals of $(NH_4)_2SbF_5$ and K_2SbF_5 // Ind. J. Pure Appl. Phys. 2006. Vol. 44. P. 260–263.

223. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура фторантимоната(III) состава $\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Коорд. химия. 1999. Т. 25, № 1. С. 16–19.
224. Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность кристаллических фаз в системе $\text{KF} - \text{CsF} - \text{SbF}_4 - \text{H}_2\text{O}$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 1. С. 113–119.
225. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Улихин А.С., Диденко Н.А., Бровкина О.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в кристаллических фазах $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 7. С. 712–724.
226. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Uvarov N.F., Polyantsev M.M., Zemnukhova L.A. Ion mobility, conductivity, structure, and phase transitions in $\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{SbF}_4$ compounds with $\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$ // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 241. P. 9–17.
227. Kawahara K., Isikawa R., Shibata N., Ikuhara Y. Fluoride ion conductivity of Rb doped KSbF_4 // J. Electrochem. Society. 2023. V. 170, № 2. 020528. DOI: 10.1149/1945-7111/acbca5.
228. Полянцев М.М. Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системах на основе трифторидов сурьмы и висмута: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2017. 24 с.
229. Kavun V.Ya., Polyantsev M.M., Zemnukhova L.A., Slobodyuk A.B., Sergienko V.I. Ion mobility and phase transitions in heptafluorodiantimonates(III) $\text{Cs}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ and $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ according to NMR and DSC data // J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 168. P. 198–203. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.10.003.
230. Кавун В.Я., Полянцев М.М., Земнухова Л.А. Ионная подвижность и фазовый переход в гептафтородиантимонате(III) $\text{Cs}_{0.8}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ // Журн. структ. химии. 2015. Т. 56, № 4. С. 804–806.
231. Zemnukhova L.A., Udoenko A.A., Makarenko N.V., Fedorishcheva G.A., Polyantsev M.M., Kavun V.Ya. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Pentadecafluorotetraantimonate(III) $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 178. P. 131–135.
232. Jenila R.M., Venus S.A., Charles J.B., Rajasekaran T.R., Potheher I.V. Growth and comparison of physicochemical properties of pure, Ca^{2+} and Sr^{2+} doped $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ single crystals for electro optic applications // Optik. 2013. Vol. 124, N 18. P. 3618–3622. DOI: 10.1016/j.ijleo.2012.11.008.

233. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость гетеролигандных комплексов. Киев: Наукова думка, 1988. 180 с.
234. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
235. Нефедов В.И., Гофман М.М. Взаимное влияние лигандов в неорганических соединениях // Итоги науки и техники. Серия «Неорганическая химия». Т. 6. М.: ВИНТИ, 1978. 191 с.
236. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Удовенко А.А., Эйберман М.Ф. Синтез и исследование сульфато- и селенатофторида сурьмы(III) // Коорд. химия. 1990. Т. 16, № 7. С. 926–929.
237. Dingliang Z., Rettig S., Trotter J., Aubke F. Antimony(III) Fluoride Fluorosulfates: Syntheses and Molecular Structures of Antimony(III) Difluoride Fluorosulfate $[\text{SbF}_2(\text{SO}_3\text{F})]_x$, Antimony(III) Fluoride Bis(fluorosulfate) $[\text{SbF}(\text{SO}_3\text{F})_2]_x$ and Antimony(III)Tris(fluorosulfate) $[\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_3]_x$ // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34, № 12. P. 3153–3164.
238. Jha N.K., Kumari A., Prasad R.S. Mixed tetrahaloantimonates(III) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43, № 8. P. 1759–1762.
239. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Теплухина Л.В., Давидович Р.Л. Гетеролигандные фторацидокомплексные соединения сурьмы(III) с катионами гуанидиния и аминокуанидиния. М., 1989. 19 с. Деп. в ВИНТИ 20.07.89, № 4818-B89.
240. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Оксофторгалогенидные соединения сурьмы(III) // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 11. С. 1572.
241. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Davidovich R.L., Kuznetsov S.I. $^{121,123}\text{Sb}$ NQR investigation of $\text{M}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ (M = Rb, Cs, NH_4) compounds // XIIIth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions: abstrs. Providence (USA), 1995. P. 283.
242. Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Федорищева Г.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Синтез и кристаллическая структура хлорофторидного комплексного соединения $\text{K}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 11. С. 834–836.
243. Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура хлорофторидного комплексного соединения сурьмы $\text{K}_4\text{Sb}_3\text{Cl}_6\text{F}_7$ // Коорд. химия. 1999. Т. 25, № 5. С. 338–341.
244. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Рыкованов В.Н., Кузнецов С.И. Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях MSbClF_3 (M — Na, K, Cs, NH_4) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1136–1139.
245. Rykovanov V.N., Lotfullin R.Sh., Zemnukhova L.A., Boguslavskii A.A., Davidovich R.L. Temperature dependence of the ^{121}Sb Quad-

- rupole coupling constant in CsSbClF₃ // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. Vol. 165. P. K13 – K16.
246. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Кузнецов С.И., Давидович Р.Л. ЯКР ^{121,123}Sb исследование хлорофторидных комплексов сурьмы(III) M₂SbCl₃F₂ (M – Rb, Cs, NH₄) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1996. № 2. С. 382–385.
247. Волкова Л.М. Кристаллохимические исследования фторсодержащих соединений сурьмы(III) со смешанными лигандами: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 1980. 165 с.
248. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Самарец Л.В. Рентгеноструктурное исследование хлорофторидных комплексных соединений сурьмы(III) // Коорд. химия. 1975. Т. 1, № 10. С. 1419–1422.
249. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура хлортрифторантимонита цезия // Коорд. химия. 1977. Т. 3, № 2. С. 259–261.
250. Кавун В.Я., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б. Ионная подвижность во фторхлоридных комплексах сурьмы(III) // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 7. С. 1353–1357.
251. Gong P., Yang Y., You F., Song G., Zhang S., Lin Z., Zhang X., Huang Q. ASbF₃Cl (A = Rb, Cs): Structural Evolution from Centrosymmetry to Noncentrosymmetry // Crystal Growth and Design. 2019. Vol. 19, № 3. P. 1874–1879. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01850.
252. Ducourant B., Bonnet B., Fourcade R., Mascherpa G. A new series of tetrahalogenoantimonates the monobromotrifluoroantimonates(III) MSbBrF₃, M= K, Rb, Cs, NH₄ and NaSbBrF₃·H₂O // Compt. rendus. Ser. C. 1976. Vol. 283, № 5. P. 203–206.
253. Bourgault M., Ducourant B., Mascherpa-Corral D., Fourcade R. Structure crystalline de NaSbF₃NO₃·H₂O. Etude de la liaison hydrogene O–H–X (X = Cl, Br, NO₃) // J. Fluor. Chem. 1981. Vol. 17, № 4. P. 305–315.
254. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Семенова Т.Л. Исследование бромфторидных и бромидных соединений сурьмы(III) методом ядерного квадрупольного резонанса // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 1. С. 48–50.
255. Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Кавун В.Я., Меркулов Е.Б. Синтез и физико-химические свойства комплексных оксогалогенидов сурьмы(III) // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57, № 2. С. 204–209.
256. Панасенко А.Е. Синтез и исследование кислород- и галогенсодержащих соединений сурьмы(III): дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2009. 117 с.

257. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Рыкованов В.Н., Кузнецов С.И., Щербакова С.К., Семин Г.К. Температурная зависимость спектров ЯКР в MSbBrF_3 ($M = \text{Na, Cs, NH}_4$) и $\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{Br}_9$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1501–1504.
258. Zemnukhova L.A., Davidovich R.L. Complex oxofluorocompound of antimony(III) // J. Fluor. Chem. 1989. Vol. 45, N 1. P. 71.
259. Bourgault M., Ducourant B., Mascherpa-Corral D., Fourcade R. Structure crystalline et moleculaire de KSbF_3NO_3 // J. Fluor. Chem. 1981. V. 17, № 3. P. 215–224.
260. Bourgault M., Ducourant B., Fourcade R. Sur un nouveau compose doubleur de frequence, synthese, et structure du nitrate-bis-nitratotri-fluoroantimonate de potassium $\text{K}_2\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$ // J. Solid State Chem. 1983. V. 50, № 1. P. 79–85.
261. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Самарец Л.В., Костин В.И. Нитратофторидные соединения сурьмы(III) // Коорд. химия. 1979. Т. 5, № 7. С. 1014–1018.
262. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование оксалатофторидных и нитратофторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом ЯКР // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39, № 12. С. 2545–2547.
263. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура тринитратогексафтордиантимоата(III) цезия $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{NO}_3)_3$ // Коорд. химия. 1979. Т. 5, № 4. С. 595–597.
264. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А. Исследование взаимодействия в водном растворе нитритов натрия, калия, цезия и трифторида сурьмы. М., 1996. 18 с. Деп. в ВИНТИ 29.03.96, № 1043 — В96.
265. Ермолаева Т.Т. Взаимодействие линейных анионов SCN , OCN , N с молекулами воды в растворах электролитов: автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. Л., 1987. 16 с.
266. Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Панасенко А.Е., Кавун В.Я., Федорищева Г.А. Синтез и кристаллическая структура нового оксотиоцианофтороантимоата натрия, $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{F}_9\text{O}_3(\text{NCS})_2$ // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 12. С. 1595–1600. DOI: 10.7868/S0044457X13120246.
267. Bartazzi N., Alonzo G. Studies on antimony trifluoride in thiocyanate salt matrices. Evidence for the formation of fluoro-thiocyanato antimony(III) species // J. Fluor. Chem. 1990. Vol. 46, № 1. P. 97–104.
268. Escande Ph., Tichet D., Ducourant B., Fourcade R. Preparation et etude radiocristallographique des complexes $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbF}_3)_2$ ($M_2 = \text{Na, K, Rb, Cs}$) // Compt. rendus. Ser. C. 1977. Vol. 284, № 22. P. 925–927.

269. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Харитонов Ю.Я., Костин В.И. Об оксалатофторидных комплексных соединениях сурьмы(III) // Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 7. С. 1122.
270. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Сигула Н.И. Синтез и строение оксалатофтородиантимонатов(III) рубидия // Коорд. химия. 1983. Т. 9, № 6. С. 787–792.
271. Удовенко А.А., Сигула Н.И., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура гидрата диоксалатотетрафтородиантимоната(III) цезия // Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 11. С. 1708–1712.
272. Удовенко А.А., Сигула Н.И., Самарец Л.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура дигидрата триоксалатотетрафтородиантимоната(III) аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 3. С. 450–454.
273. Fourcade R., Bourgault M., Bonnet B., Ducourant B. Synthèse et structure du sulfate double MSbF_2SO_4 (M= Rb, Cs) // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 42, № 1. P. 81–86.
274. Birchall T., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G. Complex formation between antimony trifluoride and alkali-metal sulphates: the X-ray crystal structure of $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SbF}_3$ and antimony-121 Mossbauer studies of some related compounds // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982. № 12. P. 2313–2316.
275. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Сигула Н.И., Удовенко А.А. Синтез и строение моногидратов сульфатогексафтородиантимонатов(III) рубидия, цезия и аммония // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 6. С. 771–777.
276. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Бутенко В.Н. Синтез и исследование сульфатотрифторантимоната(III) гуанидиния // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 2. С. 167–171.
277. Удовенко А.А., Бутенко В.Н., Давидович Р.Л., Андрианов В.Г., Антипин М.Ю., Яновский А.И. Кристаллическая структура трисульфатододecaфторотетраантимоната(III) аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3$ // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 3. С. 488–492.
278. Chihara H., Nakamura N. Antimony NQR and Nuclear Magnetic Relaxation in Hexaammonium Dodecafluorotrisulfatotetraantimonate(III), $(\text{NH}_4)_6\text{Sb}_4(\text{SO}_4)_3\text{F}_{12}$ // Z. Naturforsch. 1990. Vol. 45a, № 3–4. P. 541–544.
279. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. Температурная зависимость частот ЯКР ^{121}Sb в спектрах $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{SO}_4\text{F}_6$ (M — K, Rb, NH_4) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1994. № 10. С. 1831–1832.
280. Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Полянцев М.М. Ионная подвижность в сульфатофторидных комплексах сурьмы(III) состава

- $M_6Sb_4(SO_4)_3F_{12}$ ($M = Rb, Cs, NH_4$) и $(NH_4)_2Sb(SO_4)F_3$ по данным ЯМР ^{19}F и 1H // Журн. структ. химии. 2018. Т. 51, № 1. С. 54–58. DOI: 10.26902/JSC20180108.
281. Урбонавичюс В.В., Брялингас А.И., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Особенности физических свойств и фазовые переходы в комплексных фторидах сурьмы // II Всесоюзная конференция по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов: тез. докл. Звенигород, 1983. С. 40.
282. Mruz J., Pykacz H., Czaplak Z., Waskowska A. // 1st Eur. Conf. Appl. Polar Dielec. and Int. Symp. Appl. Ferroel.: abstrs. Zurich, 1988. P. 27.
283. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.Л. Электронный парамагнитный резонанс и динамические характеристики кристаллов $(NH_4)_6Sb_4(SO_4)_3F_{12}$ // IX Всесоюзное совещание «Физические и математические методы в координационной химии»: тез. докл. Новосибирск, 1987. Т. 2. С. 117.
284. Григас И., Давидович Р.Л., Урбонавичюс В. Диэлектрические свойства и фазовые переходы в кристаллах $(NH_4)_6Sb_4(SO_4)_3F_{12}$ // Физика тв. тела. 1978. Т. 20, № 9. С. 2799–2801.
285. Урбонавичюс В., Давидович Р.Л., Григас И. Аномальные диэлектрические явления в кристаллах сульфатотрифтороантимоната гуанидиния // Литовский физический сборник. 1982. Т. 22, № 3. С. 81–85.
286. Mascherpa-Corral D., Ducourant B., Alberola S. Syntheses etude structurale par diffraction X, spectroscopies infrarouge et Mossbaure de $K_2SeO_4 \cdot SbF_3 \cdot 1/2H_2O$ // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 76, № 2. P. 276–283.
287. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Семенова Т.Л. Селенатофторидные комплексные соединения сурьмы(III) // Коорд. химия. 1977. Т. 3, № 9. С. 1373–1381.
288. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Теплухина Л.В. Фтороцитратные комплексные соединения сурьмы(III) // Коорд. химия. 1989. Т. 15, № 12. С. 1643–1647.
289. Ю-Цин Хуан, Чен-Джи Ху, Давидович Р.Л. Кристаллическая структура гидрата цитратодифторантимоната(III) калия $KSbF_2(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 5. С. 350–354.
290. Hurter S., Mattes R., Ruhl D. Darstellung und Struktur von $KSbF_2(MPO_4)$ // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 46, № 2. P. 204–208.
291. Mattes R., Holz K. SbF_2^{2+} als Lewis-Saure in $Na(SbF)PO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2-4$) und $NH_4(SbF)PO_4 \cdot H_2O$ // Angew. Chem. 1983. B. 95, № 11. S. 898–899.

292. Holz K., Obst F., Mattes R. Compounds containing layers of composition $[\text{Sb}^{(\text{III})}\text{F}]\text{XO}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$). Crystal structures of $\text{Na}(\text{SbF})\text{PO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{SbF})\text{AsO}_4$, $\text{NH}_4(\text{SbF})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{NH}_4(\text{SbF})\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 90, № 2. P. 353–360.
293. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Иванов С.Б. Фосфатофторидные комплексные соединения сурьмы(III) // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16, № 2. С. 177–184.
294. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А. Рентгенометрическое и термогравиметрическое исследование фосфатофторидных комплексных соединений сурьмы(III) // *Депон. в ВИНТИ, Москва, 1988. № 320-B88 от 15.01.1988. 15 с.*
295. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Ulitin A.S., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Structural transitions, ion mobility, and conductivity in $\text{CsSbF}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ // *J. Solid State Chem.* 2018. Vol. 258. P. 460–466. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.11.009.
296. Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б., Ковалева Е.В., Савченко Н.Н., Макаренко Н.В. Структурные превращения и ионная подвижность в $\text{CsSbF}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ // *Журн. структ. химии.* 2018. Т. 59, № 3. С. 579–587.
297. Петров К.И., Фомичев В.В., Кочергина Л.Л., Зимина Г.В., Плющев В.Е. Исследование колебательных спектров комплексных бромидов сурьмы(III) // *Журн. неорг. химии.* 1973. Т. 18, № 4. С. 996–999.
298. Петросянц С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А. Совместимость псевдогалогенидных лигандов с фтор-ионом в координационной сфере индия(3+) // *Журн. неорг. химии.* 1990. Т. 35, № 7. С. 1789–1792.
299. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III) // *Rev. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 36, № 3. P. 105–133. DOI: 10.1515/revic-2015-0019.
300. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
301. Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Кузнецов С.И., Бабушкина Т.А. Кристаллическая структура и параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ тридекафторотетраантимоната(III) аммония $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ // *Журн. структ. химии.* 2017. Т. 58, № 4. С. 729–733.
302. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура тридекафторотетраантимоната(III) галлия, $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ // *Коорд. химия.* 2003. Т. 29, № 5. С. 334–335.
303. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Удовенко А.А., Земнухова Л.А. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость

- во фтороантимонатах(III) таллия — $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$ и $\text{TlSb}_3\text{F}_{10}$ // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, № 4. С. 661–668.
304. Merkulov E.B., Voit E.I., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, and properties of new compounds $[\text{NH}_4]_4[\text{SbF}_4]_2[\text{NbOF}_5]_2$, $\text{K}_4[\text{SbF}_4]_2[\text{NbOF}_5]_2$, and $[\text{NH}_4]_4[\text{SbF}_4]_2[\text{SnF}_6]$ // J. Fluorine Chem. 2019. Vol. 226. P. 109357. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109357.
305. Левин А.А., Дьячков П.Н. Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. М.: Наука, 1990. 255 с.
306. Долгих В.А. Синтез и строение оксидных и оксогалогенидных производных теллура(VI) с нецентросимметричной структурой (с пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрическими свойствами): автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 1994. 57 с.
307. Galy J., Enjalbert R. Crystal chemistry of the V A element trihalides: lone pair, stereochemistry, and structural relationships // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44, N 1. P. 1–23.
308. Волкова Л.М., Удовенко А.А. Влияние неподеленной пары электронов на структуру и свойства соединений неполновалентных постпереходных элементов на примере соединений мышьяка, сурьмы, висмута // В сб. научн. трудов: Проблемы кристаллохимии, 1987. М.: Наука, 1988. С. 46–80.
309. Gil V.M.S., von Philipsborn W. Effect of electron lone-pairs on nuclear spin-spin coupling constants // Magn. Resonan. Chem. 1989. Vol. 27, № 5. P. 409–430.
310. Al-Mousawi Saleh M. Molecular shape prediction and lone-pair electrons on the central atom // J. Chem. Educ. 1990. Vol. 67, № 10. P. 861.
311. Раков И.Э., Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Смешанногалогенидные комплексные соединения олова(II) со стереохимически активной неподеленной электронной парой // XVIII Чугаевское совещание по химии координационных соединений: тез. докл. Москва, 1996. С. 104–105.
312. Сержкин В.Н., Буслаев Ю.А. Стереозффект неподеленной электронной пары во фторидах сурьмы // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42, № 7. С. 1180–1187.
313. Волкова Л.М. Кристаллохимическое исследование условий возникновения сверхпроводимости в смешанно-валентных соединениях р-элементов // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31, № 2. С. 85–91.
314. Илюхин А.Б. Кристаллохимия комплексонатов р-металлов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 1998. 46 с.
315. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Давидович Р.Л., Михайлов Ю.Н., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура нонафтородивис-

- мутата(III) калия $K_3Bi_2F_9$ // Коорд. химия. 2000. Т. 26, № 2. С. 101–104.
316. Волкова Л.М., Удовенко А.А., Левин А.Н., Давидович Р.Л., Медков М.А. Кристаллическая структура сульфатодихлоровисмутата(III) калия $KBiCl_2SO_4$ // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 5. С. 689–691.
317. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Сергиенко С.С. Кристаллическая структура дигидрата пентахлородисульфатодивисмутата(III) рубидия $Rb_3Bi_2Cl_5(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ // Коорд. химия. 1988. Т. 14, № 6. С. 837–840.
318. Удовенко А.А., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура $KBiCl_5NO_3$ // Коорд. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1354–1356.
319. Сидей В.И., Ворошилов Ю.В., Кун С.В., Переш Е.Ю. Кристаллическая структура тройных галогенидов $A_3B_2X_9$ ($A = Rb, Cs$; $B = Sb, Bi$; $X = Br, I$) // Национальная кристаллохим. конференция: тез. докл. Черноголовка, 1998. С. 151.
320. Вopilov В.А., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. Подвижность ионов фтора в твердых электролитах со структурой гагаринита // Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов: сб. трудов / отв. ред. Э.П. Зеер. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1984. С. 158–164.
321. Arend H., Muralt P., Pleshko S., Altermatt D. Halide ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1980. Vol. 24, № 1–4. P. 297–303.
322. Копвиллем У.Х., Пранц С.В. Поляризационное эхо. М.: Наука, 1985. 192 с.
323. DiSalvo F.J. Collective properties of solids // 197 th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9–14, 1989: abstrs. Pap. [Washington (D.C.)], 1989. P. 519.
324. Шувалов Л.А. Физика сегнетоэластиков. Состояние и перспективы исследований // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 53, № 7. С. 1234–1235.
325. Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В., Ивановиц А.К., Сорокин Н.И. Синтез и электропроводность фторантимонатов(III) щелочных металлов // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29, № 3. С. 703–705.
326. Matar S., Rean J.-M., Grannec J., Rabardel L. On a low-temperature form of $KBiF_4$ // *J. Solid State Chem*. 1983. Vol. 50, № 1. P. 1–6.
327. Шека И.А., Шека З.А. Галогениды индия и их координационные соединения. Киев: Наук. думка, 1981. 299 с.
328. Daniel P., Bulou A., Rousseau M., Nouet J. Structural phase transitions and lattice dynamics in the trifluorides MF_3 ($M = Al, Cr, Ga, V, Fe, In \dots$) // *Phase Transit. B*. 1991. Vol. 33, № 1–4. P. 91–97.

329. Криворотов В.Ф. Процессы структурного разупорядочения и элементарного ионного переноса в области фазовых переходов в суперионное состояние во фторидах редких земель: автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. Ташкент, 1989. 22 с.
330. Греков А.А., Нитше Р., Косоногов Н.А., Рогач Е.Д., Родин А.И., Фридкин В.М. Фотопереключение в ферроэластике Sb_5O_7I // Физика тв. тела. 1981. Т. 23, № 4. С. 1182–1184.
331. Rotter H.W., Theele G. Uber tetrabromothallate $MTlBr_4$ ($M=K, Rb, Cs, NH_4$) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1983. В. 499, № 4. S. 175–180.
332. Тебиев А.К. Термический анализ систем $NaBiCl_4 - KBiCl_4$, $NaBiCl_4 - K_3BiCl_6$, $KBiCl_4 - RbBiCl_4$, $KBiCl_4 - Rb_3BiCl_6$ // Арм. Химич. Ж. 1982. Т. 35, № 7. С. 440–445.
333. Deeg T., Weiss A. Charge Distribution and Structure of complexes $Me^I GaCl_4$, $Me^I Ga_2Cl_7$ and KAl_2Br_7 ($Me^I=Na, K, Rb, Cs, Ga$). An NQR Investigation (^{35}Cl , ^{64}Ga , ^{81}Br) // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1975. Vol. 79, № 6. P. 497–510.
334. Okuda Ts., Yamada K., Ishihara H., Hiura M., Gima S., Negita H. Structural change in $(C_5H_5NH)SbBr_4$ with temperature // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. № 19. P. 979–981.
335. Okuda Ts., Aihara Y., Tanaka N., Yamada K., Ichiba S. Structural and motional study of pyridinium tetrahalogenoantimonates(III) by means of nuclear quadrupole resonance spectroscopy // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. № 4. P. 631–634.
336. Bastow T.Y., James B.D., Millikan M.B. An unexpected double salt structure in pyridinium enneachlorodithallate(III) // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 49, № 3. P. 380–390.
337. Galewski Z., Jakubas R., Sobczyk L. Phase transitions in dimethylammonium halogenantimonates (III) // Acta phys. pol. A. 1990. Vol. 78, № 4. P. 645–650.
338. Jakubas R., Czapla Z., Galewski Z., Sobczyk L., Zogal O.J., Lis T. Structure and phase transition in $(CH_3NH_3)_3Sb_2Cl_9$ // Phys. Status Solidi. 1986. Vol. A93, № 2. P. 449–455.
339. Micolajczak A., Cach R., Czaphla Z., Jakubas R. Hysteresis phenomena in ferroelectric $[(CN_3)_3NH]_3Sb_2Cl_9$ // Acta phys. pol. A. 1988. Vol. 74, № 3. P. 417–422.
340. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Оринчай А.В., Горват М.И. Система $CsI - BiI_3$, области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)I_9$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1988. Т. 24, № 11. С. 1899–1903.

341. Jakubas R., Krzewska U., Bator G., Sobczyk L. Structure and phase transition in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. A novel improper ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 77, № 1. P. 129–135.
342. Gdaniec M., Jakubas R., Krzewska U., Sobczyk L. Structure and mechanism of ferroelectric phase transition in tris(dimethylammonium) — nonachlorodiantimonate(III) // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 77, № 1. P. 31–37.
343. Jakubas R., Tomaszewski P.E., Sobczyk L. Phase transition on $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ // *Phys. Status Solidi. A*. 1989. Vol. 111, № 1. P. K27–K29.
344. Koziol P., Jakubas R. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ // *Solid State Commun.* 1989. Vol. 72, № 1. P. 143–145.
345. Jakubas R., Miniewicz A., Bertault M., Sworakowski J., Collet A. Phase transitions in ferroelectric nonachlorodiantimonate $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ studied by calorimetric and dielectric methods // *J. Phys. (Fr)*. 1989. Vol. 50, № 12. P. 1483–1491.
346. Miniewicz A., Jakubas R., Ecolivet C., Girard A. Raman scattering in ferroelectric $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ // *J. Raman Spectrosc.* 1989. Vol. 20, № 6. P. 381–389.
347. Tomaszewski P.E. A new approach to $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ -type compounds // *Acta crystallogr. A*. 1990. Vol. 46, Suppl. P. 292.
348. Zaleski J., Jakubas R., Sobczyk L. Successive phase transitions and ferroelasticity of phase $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ // *Phase Transit. A*. 1990. Vol. 27, № 1. P. 25–36.
349. Bator G., Jakubas R., Malarski Z. Study of structural phase transition of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (MACA) and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ (MACB) by infrared spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 1991. Vol. 246, № 3-4. P. 193–208.
350. Miniewicz A., Lefebvre J., Jakubas R. Raman studies of structural phase transition in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (DMACA) // *J. Raman Spectrosc.* 1991. Vol. 22, № 8. P. 435–443.
351. Belkhal I., Mokhlisse R., Tanouti B., Chanh N.B., Couzi M. Phase transitions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ studied by calorimetric, X-ray diffraction and dielectric methods // *J. Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 188, № 1–2. P. 186–189.
352. Zaleski J., Pietraszko A. Crystal structure and phase transitions of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Naturforsch.* 1994. Vol. 49 a, № 9. P. 895–901.

353. Александрова И.П., Суховский А.А., Мелеро Х.Х., Бартоломе Х., Мельников С.В., Шибанова Л.И., Зайцев А.И. Структурные фазовые переходы в кристалле $Cs_3Sb_2I_9$ // Физика тв. тела. 1997. Т. 39, № 5. С. 946–948.
354. Александрова И.П., Бовина А.Ф., Агеев О.А., Суховский А.А. Несоразмерная фаза в слоистом гексагональном кристалле $Cs_3Bi_2I_9$ // Физика тв. тела. 1997. Т. 39, № 6. С. 1105–1108.
355. Koziol P., Jakubas R. The influence of the high pressure on the phase transitions in $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$ and $(CH_3NH_3)_3Sb_2Br_9$ // Xth International Symposium on NQR Spectroscopy: abstrs. Takayama, Japan, 1989. P. III – P19.
356. Timmermans C.W.M., Cholakh S.O., Van der Woude R.L., Blasse G. Some optical and electrical measurements on $Cs_2Bi_2Br_9$ single crystal // Phys. Status Solidi. 1983. Vol. B115, № 1. P. 267–271.
357. Zaleski J., Jakubas R. The dielectric and dilatometric single crystal studies of phase transitions in a new member of family of halogenoantimonates(III) // Z. Naturforsch. 1994. V. 49a, № 6. P. 709–713.
358. Yamada K., Weiss A. The bond indium-halogen in isomorphous complexes $A_2InX_5 \cdot H_2O$ (A = K, NH_4 , Rb, Cs; X = Cl, Br). A ^{35}Cl , $^{79,81}Br$ and ^{115}In NQR study // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. Vol. 87, № 10. P. 932–944.
359. Von Der Muhll R., Ravez J., Hagenmuller P., Parbier P., Drache M., Mairesse G. Cs_3BiCl_6 : UN Compose Ferroelasigie presentant une polarisation remanente a temperature ambiante // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 43, № 11. P. 797–799.
360. Barbier P., Drache M., Mariesse G. Phase transitions in $Cs_{2-x}K_{1+x}BiCl_6$ solid solution // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 42, № 2. P. 130–135.
361. Брилингас А., Давидович Р.Л., Лапинкас С., Медков М.А., Григас И. Новый несобственный сегнетоэлектрик $K_3BiCl_6 \cdot 2KCl \cdot KH_3F_4$ // Физика тв. тела. 1986. Т. 28, № 6. С. 1902–1904.
362. Prakash M., Dutta P., Ketterson J.B., Abraham B.M. X-Ray diffraction study of the in-plane structure of anorganic multilayer (Langmuir – Blodgett) film // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 111, № 4–5. P. 395–398.
363. Furukawa Y., Sasaki A., Nakamura D. Electrical conductivity due to ammonium ion transport in $(NH_4)_3[MF_6]$ (M = Al, Ga, In) and $(NH_4)_2K[AlF_6]$ crystals // Solid State. Ionics. 1990. Vol. 42, № 3–4. P. 223–226.
364. Okuda Ts., Hiura M., Koshimizu E., Ishihara H., Kushi Y., Negita H. The NQR and structure of hexabromoantimonate(III) and bismuthate(III) ions // Chem. Lett. 1982. № 9. P. 1321–1324.

365. Prassides K., Day P. Estimation of the effective on-site one-center Coulomb repulsion energy U in mixed-valence Cs_2SbCl_6 // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, № 7. P. 1109–1110.
366. Furukawa Y., Prabhuramirashi L.S., Ikeda R., Nakamura D. Phase transitions in tetramethylammonium hexachloroplatinate(IV), -tellurate(IV), and -stannate(IV) as studied by ^{35}Cl NQR and powder X-Ray diffraction // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1982. Vol. 55, № 4. P. 995–998.
367. Borchers D., Weiss A. Structure, hydrogen bonds and phase transition in ethylenediammonium hexachlorometallates, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}(\text{XCl}_6)^{2-}$, $\text{X} = \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Te}, \text{Pt}$. A ^{35}Cl NQR and X-Ray diffraction study // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90, № 8. P. 718–725.
368. Dimitropoulos C., Pelzi J. Raman study of structural phase transition in $(\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_2$ // *Z. Naturforsch.* 1989. Vol. 44 a, № 2. P. 109–116.
369. Furukawa Y., Nakamura D. Temperature dependence studies of NQR frequencies of halogens and also of quadrupolar relaxation times of chlorine nuclei in ammonium hexahalotellurates(IV) // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93, № 1. P. 13–18.
370. Земсков Б.Г., Мартынюк А.Н., Пермяков Ю.В., Ионов С.П. Инфракрасная спектроскопия зарядово-упорядоченных комплексных соединений сурьмы // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60, № 8. С. 1918–1923.
371. Okuda Ts., Kinoshita Y., Terao H., Yamada K. Structure and bonding of bromoantimonate(III) complexes with unusual valency by means of NQR and powder X-ray diffraction // *Z. Naturforsch.* 1994. Vol. 49a, № 1–2. P. 185–192.
372. Zaleski J., Glowiak T., Jakubas R., Sobczyk L. Crystal structure and phase transitions of $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{N}]_6\text{Bi}_8\text{Cl}_{30}$ // *Phys. Chem. Solids.* 1989. Vol. 50, № 12. P. 1265–1269.
373. Gerasimenko A.V., Merkulov E.B., Usol'tseva T.I. Tetrapotassium diantimony(III) tin(IV) tetradecafluoride // *Acta Cryst.* 2008. E64, i32. DOI: 10.1107/S1600536808012865.
374. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
375. Rykovanov V.N., Lotfullin R.Sh., Zemnukhova L.A., Boguslavskii A.A., Davidovich R.L. Temperature Dependence of the ^{121}Sb NQR Frequency in SbF_3 // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1991. Vol. 167. P. K51–K53.
376. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 263 с.
377. Богуславский А.А., Семин Г.К. О проявлении внутрикристаллических магнитных полей в спектрах ядерного квадрупольного

- резонанса окислов сурьмы и висмута // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 1. С. 33–37.
378. Bayer H. Zur Theorie der Spin-Gitterrelaxation in Molekulkristallen // Z. Phys. 1951. В. 130. S. 227–238.
379. Лотфуллин Р.Ш. Влияние динамики движения молекул в кристалле на спектральные параметры ЯКР, ЯМР и ЭПР // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. Т. 42, № 10. С. 2018–2054.
380. Chihara H., Nakamura N. Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III : Crystal and Solid State Physics. V. 20. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data. Subvolumes a-c. Eds. K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988–1990.
381. Гибе Л., Жюжи Ж. // В кн.: Молекулярные взаимодействия / ред. Ратайчак Г., Орвилл-Томас У. М.: Мир, 1984. С. 344–429.
382. Bryant P.J., Nacobian S. Line broadening effects in Nuclear Quadrupole Resonance // J. Mol. Struct. 1983. Vol. 111, № 3–4. P. 201–208.
383. Александрова И.П. Радиоспектроскопические исследования несоизмерных фаз // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47, № 3. С. 573–581.
384. Nakayama H., Nakamura N., Chihara H. NQR parameters in incommensurate Cs_2CdBr_4 and Cs_2HgBr_4 crystals // Z. Naturforsch. 1986. Vol. 41 a, № 1–2. P. 261–264.
385. Milia F. Nuclear quadrupole resonance and relaxation in incommensurate and commensurate ferroelectrics // Ferroelectrics. 1988. Vol. 78, № 1. P. 283–293.
386. Кюнцель И.А. Спектры ЯКР сурьмы и брома в двух кристаллических формах трибромида сурьмы // Радиоспектроскопия. 1989. № 19. С. 108–112.
387. Okuda N., Abe Y. ^{35}Cl nuclear quadrupole relaxation in antimony trichloride // Z. Naturforsch. 1994. Vol. 49 a, № 6. P. 680–686.
388. Jha N.K., Rizvi S.S. Some studies on bromoantimonate (III) complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, № 7. P. 1479–1489.
389. Donald L. NQR structural research of the antimony and arsenic complex halogenides // Dissertation Abst. 1969. Vol. 30B, № 5. P. 2112–2113.
390. Buslaev Ju.A., Kravchenko E.A., Kolditz L. Nuclear quadrupole resonance in inorganic chemistry // Coord. Chem. Rev. 1987. Vol. 82, № 1. P. 1–237.
391. Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Щербакова С.К., Печенов В.В., Кун С.В., Переш Е.Ю. Спектры ЯКР и эффект Зеемана в

- соединениях типа $A_3B_2X_9$ ($A = Cs, Rb$; $B = Bi, Sb$; $X = Br, I$) // Междун. школа по магн. резонансу: тез. докл. Новосибирск, 1987. С. 25.
392. Кун С.В., Богуславский А.А., Кун А.В., Лотфуллин Р.Ш., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. Получение и исследование методом ЯКР монокристаллов соединений $M_3Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ // 7 Всес. конф. по росту кристаллов: Сим. по молек. луч. эпитаксии: тез. докл. М., 1988. Т. 3. С. 208–209.
393. Terao H., Okuda Ts., Negita H. ^{81}Br NQR study on the mixed-valence compounds $(NH_4)_4Sb^{III}Sb^VBr_{12}$ and $Rb_4Sb^{III}Sb^VBr_{12}$ // Chem. Lett. 1981. № 2. P. 209–212.
394. Ohki H., Yamada K., Okuda T., Matsumoto M., Nishio K., Ikeda R. Cation motions in $[(CH_3)_2NH_{2,3}]_3Sb_3Cl_9$ and $[(CH_3)_3NH]_3Sb_3Cl_9$ studies by 2H NMR // XIIIth International Symposium on NQR: abstrs. Providence: USA, 1995. P. 236–237.
395. Zemnukhova L.A., Kuznetsov S.I., Fedorishcheva G.A., Davidovich R.L. The temperature dependence of $^{121,123}Sb$, ^{35}Cl , $^{79,81}Br$ and ^{127}I NQR spectra in complexes $Cs_3Sb_2X_9$ ($X = Cl, Br, I$) // Z. Naturforsch. 2000. 55a. S.134–138.
396. Аракчеева А.В., Новикова М.С., Зайцев А.И., Лубман Г.И. Перовскитоподобная модификация $Cs_3Sb_2I_9$ как представитель OD-семейства $A_3B_2X_9$ // Журн. структ. химии. 1999. Т. 40, № 4. С. 705–715.
397. Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А. Стереохимия галогенидных и кислородных соединений висмута (III) // Коорд. химия. 1988. Т. 14, № 8. С. 1011–1036.
398. Našek J. Kámen života (1910). В кн.: Собрание сочинений в 6 томах. Т. 2. М.: Художественная литература, 1983.
399. Wisniak J. Nicolas L'Émery // Revista CENIC Ciencias Químicas. 2005. Vol. 36, № 2, P. 123–130.
400. Leonard A., Gerber G. B. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds // Mutat. Res. Rev. Genet. Toxicol. 1996. Vol. 366, Is. 1. P. 1–8. DOI: 10.1016/S0165-1110(96)90003-2.
401. Richardson BA. Cot mattress biodeterioration and sudden infant death syndrome. // Lancet. 1990. 335: 670.
402. Warden J. Expert group finds no evidence for cot death theory // BMJ. 1995. 311: 1593.
403. Pearce R.B., Callow M.E., Macaskie L.E. Fungal volatilization of arsenic and antimony and the sudden infant death syndrome // FEMS Microbiology Letters. 1998. Vol. 158, Is. 2. P. 261–265. DOI: 10.1016/S0378-1097(97)00533-8.

404. Хатьков В.Ю., Боярко Г.Ю., Болсуновская Л.М., Дибров А.М., Ткачёва Е.В. Обзор состояния сурьмяной отрасли России // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 2. С. 153 – 164.
405. Periferakis A., Caruntu A., Periferakis A.T., Scheau A.E., Badarau I.A., Caruntu C., Scheau C. Availability, Toxicology and Medical Significance of Antimony // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2022. V. 19, No 8. 4669. DOI: 10.3390/ijerph19084669.
406. Сайт: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/>. (Дата обращения: 16.06.2023)
407. Karlsson T.Y. Studies on the Recovery of Secondary Antimony Compounds from Waste. Thesis for the degree of doctor of philosophy. Department of Chemistry and Chemical Engineering Chalmers University of Technology. Gothenburg, Sweden, 2017.
408. Herath I., Vithanage M., Bundschuh J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport // *Environ Pollut*. 2017. Vol. 223. P. 545–559. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.01.057.
409. He M., Wang N., Long X., Zhang C., Ma C., Zhong Q., Wang A., Wang Y., Pervaiz A., Shan J. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects // *Journal of environmental sciences*. 2019. Vol. 75. P. 14–39. DOI: 10.1016/j.jes.2018.05.023.
410. Xu R., Sun X., Han F., Li B., Xiao E., Xiao T., Yang Z., Sun W. Impacts of antimony and arsenic co-contamination on the river sedimentary microbial community in an antimony-contaminated river // *Sci. Total Environ*. 2020. Vol. 713: 136451. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136451.
411. Loni P.C., Wu M., Wang W., Wang H., Ma L., Liu C., Song Y., Tuovinen O.H. Mechanism of microbial dissolution and oxidation of antimony in stibnite under ambient conditions // *J. Hazard. Mater*. 2020. Vol. 385: 121561. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121561.
412. Ye L., Meng X., Jing C. Influence of sulfur on the mobility of arsenic and antimony during oxic-anoxic cycles: Differences and competition // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. Vol. 288. P. 51–67. DOI: 10.1016/j.gca.2020.08.007.
413. Шварцева Н.М. Распространение сурьмы в подземных водах // Изв. Томского политехнического ин-та. 1971. Т. 217. С. 238–242.
414. Chu J., Mao J., He M. Anthropogenic antimony flow analysis and evaluation in China // *Sci. Total Environ*. 2019. Vol. 683. P. 659–667. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.293.

415. Li L., Tu H., Zhang S., Wu L., Wu M., Tang Y., Wu P. Geochemical behaviors of antimony in mining-affected water environment (Southwest China) // *Environ Geochem Health*. 2019. Vol. 41(6): P. 2397–2411. DOI: 10.1007/s10653-019-00285-8.
416. Li J., Wang Q., Oremland R.S., Kulp T.R., Rensing C., Wang G. Microbial Antimony Biogeochemistry: Enzymes, Regulation, and Related Metabolic Pathways // *Appl. Environ. Microbiol.* 2016. Vol. 82, № 18. P. 5482–5494. DOI: 10.1128/AEM.01375-16.
417. Li L., Liu H., Li H. Distribution and migration of antimony and other trace elements in a Karstic river system, Southwest China // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2018. Vol. 25(28). P. 28061–28074. DOI: 10.1007/s11356-018-2837-x.
418. Liang Y.-H., Liu Q.-C., Li Y.-K., Liu F. Speciation Analysis and Ecological Risk Assessment of Antimony in Xikuangshan, Hunan Province // *Pol. J. Environ. Stud.* 2021. Vol. 30, № 2. P. 1289–1296. DOI: 10.15244/pjoes/125570.
419. Li H., Yang J., Ye B., Jiang D. Pollution characteristics and ecological risk assessment of 11 unheeded metals in sediments of the Chinese Xiangjiang River // *Environ. Geochem. Health*. 2019. Vol. 41. P. 1459–1472. DOI: 10.1007/s10653-018-0230-9.
420. Sidu R., Biddau R., Dore E., Vacca A., Marini L. Antimony in the soil-water-plant system at the Su Suergiu abandoned mine (Sardinia, Italy): strategies to mitigate contamination // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 497–498. P. 319–331. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.117.
421. Cappuyns V., Campen A.V., Helser J. Antimony leaching from soils and mine waste from the Mau Due antimony mine, North-Vietnam // *Journal of Geochemical Exploration*. 2021. Vol. 220: 106663. DOI: 10.1016/J.GEXPLO.2020.106663.
422. Elbehiry F., Elbasiouny H., El-Ramady H., Brevik E.C. Mobility, distribution, and potential risk assessment of selected trace elements in soils of the Nile Delta, Egypt // *Environ. Monit. Assess.* 2019. Vol. 191(12): 713. DOI: 10.1007/s10661-019-7892-3.
423. Кныш В.А., Ларичкин Ф.Д., Невская М.А., Федосеев С.В.,Bloshenko T.A., Мелик-Гайказов И.В., Новосельцева В.Д., Гончарова Л.И., Гилярова А.А. Рациональное использование вторичных минеральных ресурсов в условиях экологизации и внедрения наилучших доступных технологий. Апатиты: Издательство ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 252 с. DOI: 10.37614/978.5.91137.417.4.
424. Гидаракос Е., Ерехинский А.Н., Зиньков А.В., Литвинцев О.И., Салхофер С., Тарасенко И.А., Холодов А.С., Черныш О.Г.,

- Петухов В.И. Комплексное устойчивое управление отходами. Горнодобывающая промышленность: учеб. пособие. М.: Издательский дом Академии естествознания, 2016. 638 с.
425. Månsson N.S., Hjortenkrans D.S.T., Bergbäck B.G., Sörme L., Hägerud A.V. Sources of antimony in an urban area // *Environ. Chem.* 2009. Vol. 6(2). P. 160–169. DOI: 10.1071/EN08078.
426. Chu J., Hu X., Kong L., Wang N., Zhang S., He M., Ouyang W., Liu X., Lin C. Dynamic flow and pollution of antimony from polyethylene terephthalate (PET) fibers in China // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 771: 144643. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144643.
427. Filella M., Turner A. Antimony in paints and enamels of everyday items // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 713: 136588. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136588.
428. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal // *Palgrave Communications.* 2019. Vol. 5 : 6. P. 1–11. DOI: 10.1057/s41599-018-0212-7.
429. Watanabe N., Inoue S., Ito H. Antimony in municipal waste // *Chemosphere.* 1999. Vol. 39, Is. 10. P. 1689–1698. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00069-7.
430. Paoletti F., Sirini P., Seifert H., Vehlow J. Fate of antimony in municipal solid waste incineration // *Chemosphere.* 2001. Vol. 42, Is. 5–7. P. 533–543. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00225-3.
431. Osako M., Machida N., Tanaka M. Risk management measures against antimony in residue after incineration of municipal waste // *Waste Management.* 1996. Vol. 16, Is. 5–6. P. 519–526.
432. Belzile N., Chen Y.-W., Filella M. Human Exposure to Antimony: I. Sources and Intake // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2011. Vol. 41, N 14. P. 1309–1373. DOI: 10.1080/10643381003608227.
433. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов // *Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы.* 2005. № 76. С. 1–100.
434. Besold J., Eberle A., Noël V., Kujala K., Kumar N., Scheinost A.C., Pacheco J.L., Fendorf S., Planer-Friedrich B. Antimonite Binding to Natural Organic Matter: Spectroscopic Evidence from a Mine Water Impacted Peatland // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53, № 18. P. 10792–10802. DOI: 10.1021/acs.est.9b03924.
435. Inam M.A., Khan R., Park D.R., Khan S., Uddin A., Yeom I.T. Complexation of Antimony with Natural Organic Matter: Performance Eval-

- uation during Coagulation-Flocculation Process // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019. Vol. 16(7):1092. DOI: 10.3390/ijerph16071092.
436. Gade B., Pollmann H., Heindl A., Westermann H. Long-term behaviour and mineralogical reactions in hazardous waste landfills: a comparison of observation and geochemical modelling // *Environmental Geology*. 2001. Vol. 40, № 3. P. 248–256.
437. Miravet R., López-Sánchez J.F., Rubio R., Smichowski P., Polla G. Speciation analysis of antimony in extracts of size-classified volcanic ash by HPLC-ICP-MS. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 387. P. 1949–1954. DOI: 10.1007/s00216-006-1077-y.
438. Tian H., Zhou J.R., Zhu C., Zhao D., Gao J., Hao J., He M., Liu K., Wang K., Hua S. A Comprehensive Global Inventory of Atmospheric Antimony Emissions from Anthropogenic Activities, 1995–2010 // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48, № 17. P. 10235–10241. DOI: 10.1021/es405817u.
439. Власов П.А. Закономерности распределения сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донбасса // *Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности: материалы I Междунар. науч. конф. под общ. ред. С.В. Беспаловой. Донецк: Донецкий национальн. ун-т, 2016. С. 308–311.*
440. Крылов Д.А. Воздействие микроэлементов от угольных ТЭС на окружающую среду и здоровье людей // *Энергия: экономика, техника, экология*. 2012. № 8. С. 9–16.
441. Эпов М.И., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Карин Ю.Г., Саева О.П. Определение состава горно-рудных отходов геохимическими и геофизическими методами (на примере хвостохранилища Салаирского горно-обогатительного комбината) // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58, № 12, 1944–1954.
442. Егорова Г.И., Александрова И.В., Егоров А.Н. Отходы нефтехимических производств. Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. 126 с.
443. Iijima A., Sato K., Fujitani Y., Fujimori E., Saito Y., Tanabe K., Ohara T., Kozawa K., Furuta N. Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan // *Environ. Chem.* 2009. Vol. 6. P. 122–132. DOI: 10.1071/EN08107.
444. Amereih S., Meisel T., Scholger R., Wegscheider W. Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS // *J. Environ. Monit.* 2005. Vol. 7. P. 1200–1206. DOI: 10.1039/b510321e.
445. Yan G., Mao L., Jiang B., Chen X., Gao Y., Chen C., Li F., Chen L. The source apportionment, pollution characteristic and mobility of Sb

- in roadside soils affected by traffic and industrial activities // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 384: 121352. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121352.
446. Алексеев В.А., Швыдкая Н.В., Пузанов А.В. О влиянии атмосферного переноса веществ на эколого-геохимическую обстановку // *Биологические системы: устойчивость, принципы и механизмы функционирования. Сборник статей V Всероссийской научно-практической конференции. Нижний Тагил, 01–04 марта 2017 г.* 384 с.
447. Шевченко В.П., Филиппов Д.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л. Содержание тяжелых металлов в сфагновых мхах Вологодской области // *Современные проблемы науки и образования.* 2011. № 4. С. 51–58.
448. Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Кутенков С.А., Виноградова А.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л., Иванова Ю.А., Филиппов А.С. Содержание тяжелых металлов в кустистых эпифитных лишайниках Карелии как индикатор атмосферного переноса загрязняющих веществ // *Современные проблемы науки и образования.* 2011. № 3. С. 42–49.
449. Alekseenko V.A., Pashkevich M.A., Alekseenko A.V. Metallisation and environmental management of mining site soils // *J. of Geochemical Exploration.* 2017. Vol. 174. P. 121–127. DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.06.010.
450. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Кускова И.С., Черепанова И.С. Исследование содержания токсичных элементов в составе клещей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью оценки их влияния на зараженность возбудителями природно-очаговых инфекций // *Вестн. Том. гос. ун-та. Химия.* 2020. № 18. С. 47–62. DOI: 10.17223/24135542/18/5.
451. Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic // *Sci. Total Environ.* 2003. Vol. 306. P. 11–25.
452. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Штайн Р., Горюнова Н.В., Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Кривс М., Новигатский А.Н., Соколов В.Т., Филиппов А.С., Хаас Х. Распределение и состав нерастворимых частиц в снеге Арктики // *Проблемы Арктики и Антарктики.* 2007. Т. 75. С. 106–118.
453. Krachler M., Zheng J., Shotyky W., Fisher D. Atmospheric Sb in the Arctic during the past 16,000 years: Responses to climate change and human impacts // *Global Biogeochem. Cycles.* 2008. Vol. 22. GB1015. DOI: 10.1029/2007GB002998.

454. Zhang Y., Kang S., Li X., Liu Y., Chen P., Guo J., Gao T., Sillanpää M. Records of anthropogenic antimony in the glacial snow from the Southeastern Tibetan Plateau // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2016. Vol. 131. P. 62–71. DOI: 10.1016/j.jseaes.2016.09.007.
455. Тютюнник Ю.Г., Андреев М.П., Даунис-и-Эстаделья Х., Мартин-Фернандес Х., Блюм О.Б. Биогеохимические исследования атмосферного загрязнения Южных Шетландских островов (Антарктида) // *Биосфера*. 2014. Т. 6, № 3. С. 275–284.
456. Liu W., Zhang J., Liu H., Guo X., Zhang X., Yao X., Cao Z., Zhang T. A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms // *Environ. Int.* 2020. Vol. 146: 106277. DOI: 10.1016/j.envint.2020.106277.
457. De Falco F., Di Pace E., Cocca M., Avella M. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9(1): 6633. DOI: 10.1038/s41598-019-43023-x.
458. Li J., Green C., Reynolds A., Shi H., Rotchell J.M. Microplastics in mussels sampled from coastal waters and supermarkets in the United Kingdom // *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 241. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.05.038.
459. Ross P.S., Chastain S., Vassilenko E., Etemadifar A., Zimmermann S., Quesnel S.-A., Eert J., Solomon E., Patankar S., Posacka A.M., Williams B. Pervasive distribution of polyester fibres in the Arctic Ocean is driven by Atlantic inputs // *Nat. Commun.* 2021. Vol. 12(1): 106. DOI: 10.1038/s41467-020-20347-1.
460. Biver M., Turner A., Filella M. Antimony release from polyester textiles by artificial sweat solutions: A call for a standardized procedure // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2021. Vol. 119: 104824. DOI: 10.1016/j.yrtph.2020.104824.
461. Filella M., Williams P. A., Belzile N. Antimony in the environment: knowns and unknowns // *Environ. Chem.* 2009. Vol. 6. P. 95–105. DOI: 10.1071/EN09007.
462. Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence // *Earth-Science Reviews*. 2002. Vol. 57. P. 125–176. DOI: 10.1016/S0012-8252(01)00070-8.
463. Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry // *Journal Earth-Science Reviews*. 2002. Vol. 59, Is. 1–4. P. 265–285. DOI: 10.1016/S0012-8252(02)00089-2.
464. Filella M., Belzile N., Chen Y.-W., Elleouet C., May P.M., Mavrocordatos D., Nirel P., Porquet A., Quentel F., Silver S. Antimony in aquatic

- systems // *J. Phys. IV (Proceedings)*. 2003. Vol. 107. P. 475–478. DOI: 10.1002/047147844X.PC46.
465. Filella M., Belzile N., Lett M.-C. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions // *Earth-Science Reviews*. 2007. Vol. 80(3). P. 195–217. DOI: 10.1016/j.earscirev.2006.09.003.
466. Filella M. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of data obtained in bulk samples // *Earth-Science Reviews*. 2011. Vol. 107, № 3–4. P. 325–341. DOI: 10.1016/J.EARSCIREV.2011.04.002.
467. Filella M., Williams P.A. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of binding data for homologous compounds // *Geochemistry*. 2012. Vol. 72. P. 49–65. DOI: 10.1016/J.CHEMER.2012.01.006.
468. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption // *J. Environ. Manage.* 2015. Vol. 151. P. 326–342. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.12.051.
469. Li J., He Y., Zhou Y., Chen X., Yang Y., Dai C., Zheng B.H., Ruan S., Tang L. Antimony contamination, consequences, and removal techniques: a review // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018. Vol. 156. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.03.024.
470. Guo W., Fu Z., Wang H., Liu S., Wu F., Giesy J.P. Removal of antimonate (Sb(V)) and antimonite (Sb(III)) from aqueous solutions by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS): Dependence on influencing factors and insights into removal mechanisms // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 644. P. 1277–1285. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.034.
471. Long X., Wang X., Guo X., He M.J. A review of removal technology for antimony in aqueous solution // *Environ. Sci. (China)*. 2020. Vol. 90. P. 189–204. DOI: 10.1016/j.jes.2019.12.008.
472. Мейсурова А.Ф. Содержание металлов в пробах воды из реки Тверца (Тверская область) // *Вестник ТвГУ. Сер. «Биология и экология»*. 2016. № 4. С. 329–339.
473. Cao W., Gong J., Zeng, G. Song, B., Zhang P., Li J., Fang S., Tang S., Qin L., Ye J., Cai Z. Abiotic mediation of common ions on the co-exposure of CeO₂ NPs with Sb(III) or Sb(V) to *Glycine max* (Linn.) Merrill. (Soybean): Impacts on uptake, accumulation and physiochemical characters // *Environ. Pollut.* 2020. Vol. 267. P. 115594. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115594.
474. Egodawatta L.P., Holland A., Koppel D., Jolley D.F. Interactive effects

- of arsenic and antimony on *Ipomoea aquatica* growth and bioaccumulation in co-contaminated soil // *Environ. Pollut.* 2020. Vol. 259. P. 113830. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113830.
475. Diquattro S., Castaldi P., Ritch S., Juhasz A.L., Brunetti G., Scheckel K.G., Garau G., Lombi E. Insights into the fate of antimony (Sb) in contaminated soils: Ageing influence on Sb mobility, bioavailability, bioaccessibility and speciation // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 770. P. 145354. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145354.
476. Li L., Liao L., Fan Y., Tu H., Zhang S., Wang B., Liu T., Wu P., Han Z. Accumulation and transport of antimony and arsenic in terrestrial and aquatic plants in an antimony ore concentration area (south-west China) // *Environ. Chem.* 2020. Vol. 17. P. 314–322. DOI: 10.1071/en20003.
477. Shotyk W., Krachler M., Chen B. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony // *Met. Ions Biol. Syst.* 2005. Vol. 44. P. 171–203. DOI: 10.1201/9780849346071-7.
478. An Y.-J., Kim M. Effect of antimony on the microbial growth and the activities of soil enzymes // *Chemosphere.* 2009. Vol. 74, № 5. P. 654–659. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.10.023.
479. Obiakor M.O., Wilson S.C., Tighe M., Pereg L. Antimony Causes Mortality and Induces Mutagenesis in the Soil Functional Bacterium *Azospirillum brasilense Sp7* // *Water Air Soil Pollut.* 2019. Vol. 230, Is. 8. P. 183. DOI: 10.1007/s11270-019-4232-8.
480. Sun W., Sun X., Li B., Häggblom M., Han F., Xiao E., Zhang M., Wang Q., Li F. Bacterial response to antimony and arsenic contamination in rice paddies during different flooding conditions // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 675. P. 273–285. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.146.
481. Wang N., Wang A., Xie J., He M. Responses of soil fungal and archaeal communities to environmental factors in an ongoing antimony mine area // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 652. P. 1030–1039. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.300.
482. Xu R., Sun X., Lin H., Han F., Xiao E., Li B., Qiu L., Song B., Yang Z., Sun W. Microbial adaptation in vertical soil profiles contaminated by an antimony smelting plant // *FEMS Microbiol Ecol.* 2020. Vol. 96(11): fiae188. DOI: 10.1093/femsec/fiae188.
483. Li B., Xu R., Sun X., Han F., Xiao E., Chen L., Qiu L., Sun W. Microbiome-environment interactions in antimony-contaminated rice paddies and the correlation of core microbiome with arsenic and antimony contamination // *Chemosphere.* 2021. Vol. 263. P. 128227. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128227.

484. Gu J., Yao J., Duran R., Sunahara G. Comprehensive genomic and proteomic profiling reveal *Acinetobacter johnsonii* JH7 responses to Sb(III) toxicity // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 748: 141174. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141174.
485. Gu J., Sunahara G., Duran R., Yao J., Cui Y., Tang C., Li H., Mihucz V. Sb(III)-resistance mechanisms of a novel bacterium from non-ferrous metal tailings // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. Vol. 186. P. 109773. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109773.
486. Huang B., Long J., Liao H., Liu L., Li J., Zhang J., Li Y., Wang X., Yang R. Characteristics of Bacterial Community and Function in Paddy Soil Profile around Antimony Mine and Its Response to Antimony and Arsenic Contamination // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2019. Vol. 16, № 24. P. 4883. DOI: 10.3390/ijerph16244883.
487. Sun X., Li B., Han F., Xiao E., Wang Q., Xiao T., Sun W. Vegetation type impacts microbial interaction with antimony contaminants in a mining-contaminated soil environment // *Environ. Pollut.* 2019. Vol. 252, (Part B). P. 1872–1881. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.06.070.
488. Li J., Zhang Y., Wang X., Walk S.T., Wang G. Integrated Metabolomics and Targeted Gene Transcription Analysis Reveal Global Bacterial Antimonite Resistance Mechanisms // *Front. Microbiol.* 2021. Vol. 12. P. 617050. DOI: 10.3389/fmicb.2021.617050.
489. Zhu Y., Wu Q., Lv H., Chen W., Wang L., Shi S., Yang J., Zhao P., Li Y., Christopher R., Liu H., Feng R. Toxicity of different forms of antimony to rice plants: effects on reactive oxidative species production, antioxidative systems, and uptake of essential elements // *Environ. Pollut.* 2020. Vol. 263. P. 114544. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114544.
490. Feng R., Lei L., Liu B., Chen W., Zhang R., Wang L., Li Y., Su J., Dai J., Wang R., Lin Z., Fekih I., Mazhar S., Rensing C. Effects of different inhibitors such as malonic acid, Na_3PO_4 and HgCl_2 on uptake of different forms of antimony in rice plant // *Plant Soil.* 2019. Vol. 445. P. 259–271. DOI: 10.1007/s11104-019-04296-3.
491. Ma C., He M., Zhong Q., Ouyang W., Lin C., Liu X. Uptake, translocation and phytotoxicity of antimonite in wheat (*Triticum aestivum*) // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 669. P. 421–430. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.145.
492. Espinosa-Vellarino F.L., Garrido I., Ortega A., Casimiro I., Espinosa F. Effects of Antimony on Reactive Oxygen and Nitrogen Species (ROS and RNS) and Antioxidant Mechanisms in Tomato Plants // *Front Plant Sci.* 2020. Vol. 11. P. 674. DOI: 10.3389/fpls.2020.00674.

493. Natasha N., Shahid M., Khalid S., Dumat C., Pierart A., Niazi N.K. Biogeochemistry of antimony in soil-plant system: Ecotoxicology and human health // *Appl. Geochem.* 2019. Vol. 106. P. 45–59. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.04.006.
494. Zhu Y.M., Yang J.G., Wang L.Z., Lin Z.T., Dai J.X., Wang R.J., Yu Y.S., Liu H., Rensing C., Feng R.W. Factors influencing the uptake and speciation transformation of antimony in the soil-plant system, and the redistribution and toxicity of antimony in plants // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 738. P. 140232. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140232.
495. Брославский Н.В., Баскакова А.С., Зейферт Г.О., Шелковников В.В. Определение сурьмы(V) методом катодной адсорбционной вольтамперометрии на модифицированном электроде // *Вестн. Том. гос. ун-та. Химия.* 2021. № 24. С. 6–18. DOI: 10.17223/24135542/24/1.
496. Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. Human exposure to antimony. II. Contents in some human tissues often used in biomonitoring (Hair, Nails, Teeth) // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 42. P. 1058–1115. DOI: 10.1080/10643389.2011.556540.
497. Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.-W. Human exposure to antimony. III. Contents in some human excreted biofluids (Urine, Milk, Saliva) // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 43. P. 162–214. DOI: 10.1080/10643389.2011.604257.
498. Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. Human Exposure to Antimony. IV. Contents in Human Blood // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 43, № 19. P. 2071–2105. DOI: 10.1080/10643389.2013.790741.
499. Ye L., Qiu S., Li X., Jiang Y., Jing C. Antimony exposure and speciation in human biomarkers near an active mining area in Hunan, China // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 640–641. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.267.
500. Cooper R.G., Harrison A.P. The exposure to and health effects of antimony // *Indian journal of occupational and environmental medicine.* 2009. Vol. 13, № 1. P. 3–10. DOI: 10.4103/0019-5278.50716.
501. Winship K.A. Toxicity of antimony and its compounds // *Adverse Drug React Acute Poisoning Rev.* 1987. Vol. 6, № 2. P. 67–90.
502. Leonard A., Gerber G.B. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds // *Mutat. Res./Reviews in Genetic Toxicology.* 1996. Vol. 366, Is. 1. P. 1–8. DOI: 10.1016/s0165-1110(96)90003-2.
503. Veenstra G.E., Deyo J., Penman M. Risk assessment for the exposure to antimony compounds // *Toxicol. Lett.* 1998. Vol. 95, № 1001. P. 136.

504. Cavallo D., Iavicoli I., Setini A., Marinaccio A., Perniconi B., Carelli G., Iavicoli S. Genotoxic risk and oxidative DNA damage in workers exposed to antimony trioxide // *Environ. Mol. Mutagen.* 2002. Vol. 40, № 3. P. 184–189. DOI: 10.1002/em.10102.
505. De Boeck M., Kirsch-Volders M., Lison D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity // *Mutat Res.* 2003. Vol. 533, № 1–2. P. 135–52. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2003.07.012.
506. De Wolff F.A. Antimony and health // *BMJ.* 1995. Vol. 310. P. 1216–1217.
507. International Agency for Research on Cancer (IARC) — *Summaries & Evaluations.* 1989. Vol. 47. P. 291.
508. EU, 1976. Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on Pollution Caused by Certain Dangerous Substances Discharged Into the Aquatic Environment of the Community, *Off. J. L.* 129. P. 23–29.
509. USEPA, 1979. *Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants.* Vol. 1. USEPA, Washington, DC, USA.
510. SAC (Standardization Administration of the People’s Republic of China). 2002. *Standards for Surface Water Quality, GB-3838-2002.*
511. WHO, 2004. *Guidelines for Drinking-water Quality.* World Health Organization, Geneva.
512. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минюст РФ, 2003. 468 с.
513. СанПиН 1.2.3.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 года № 2.
514. Чернова О.В., Бекецкая О.В. Допустимые и фоновые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (тяжелые металлы и другие химические элементы) // *Почвоведение.* 2011. № 9. С. 1102–1113.
515. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (Аналитический обзор) // *Почвоведение.* 2013. № 7. С. 872–881.
516. Antoniadis V., Shaheen S., Levizou E., Shahid M., Niazi N., Vithanage M., Ok Y., Bolan N., Rinklebe J. A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment?

- A review // *Environ. Int.* 2019. Vol. 127. P. 819–847. DOI: 10.1016/j.envint.2019.03.039.
517. Гудзовский Г.А. Гигиена труда в производстве сурьмы: автореф. дис. ... д-ра мед. наук. Москва, 1966. 24 с.
518. Войнар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Высшая школа, 1960. 544 с.
519. Baiocco P., Colotti G., Franceschini S., Ilari A. Molecular basis of antimony treatment in leishmaniasis // *J. Med. Chem.* 2009. Vol. 52, № 8. P. 2603–2612. DOI: 10.1021/jm900185q.
520. Maharjan M., Mandal S., Madhubala R. Assessing the Role of Potential Biomarkers in Antimony Susceptible and Resistant Clinical Isolates of *L. donovani* from India // *Nepal Journal of Biotechnology.* 2016. Vol. 4, № 1. P. 1–13. DOI: 10.3126/njb.v4i1.16340.
521. Gu, J., Yang, G., Li, X., He Q., Huang X., Sun T. Difference in the binding mechanism of distinct antimony forms in bovine serum albumin // *Biometals.* 2021. Vol. 34. P. 493–510. DOI: 10.1007/s10534-021-00291-3.
522. Sundar S., Chakravarty J. Antimony Toxicity // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2010. Vol. 7. P. 4267–4277. DOI: 10.3390/ijerph7124267.
523. Кубатбеков Т.С., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М. Сурьма в природно-техногенных условиях биосферы: вода, почва, растения // *Вестн. РУДН. Сер. Агрономия и животноводство.* 2012. № 4. С. 56–60.
524. Кубатбеков Т.С., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М.Т. Кумуляция сурьмы в биосредах овец, содержащихся вблизи сурьмакомбината // *Вестн. РУДН. Сер. Агрономия и животноводство.* 2013. № 2. С. 45–50.
525. Шерматов С.М., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М.Т. Содержание тяжелых металлов в продуктах убоя овец естественных и трансформированных агроландшафтов // *Вестн. КНАУ.* 2014. Т. 30, № 1. С. 93–96.
526. Zeng D., Zhou S., Ren B., Chen T. Bioaccumulation of Antimony and Arsenic in Vegetables and Health Risk Assessment in the Superlarge Antimony-Mining Area, China // *J. Anal. Methods Chem.* 2015. Vol. 2015: 909724. DOI: 10.1155/2015/909724.
527. Турбинский В.В., Бортникова С.Б. О соотношении мышьяка и сурьмы в биогеохимических провинциях как факторов риска здоровью // *Анализ риска здоровью.* 2018. № 3. С. 136–143.
528. Okkenhaug G., Zhu Y-G., He J., Li X., Luo L., Mulder J. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan,

- China: differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, № 6. P. 3155–3162. DOI: 10.1021/es2022472.
529. Карамзина Н.Г., Лосева Л.П., Нуртдинов Э.Н. Региональные особенности содержания микро- и макроэлементов в чешуе хищных рыб Башкортостана // *Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: материалы III Международной школы-семинара молодых исследователей, г. Тюмень, 23–28 апреля 2018 г. / под ред. В.А. Боева, А.И. Сысо, В.Ю. Хорошавина. Тюмень: Издательство Тюменского государственного ун-та, 2018. 452 с.*
530. Filella M. Antimony and PET bottles: Checking facts // *Chemosphere.* 2020. Vol. 261: 127732. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127732.
531. Чонбашева Ч.К., Сулайманова Ч.Т. Хроническая сурьмяная интоксикация у работников современного производства Кыргызстана // *Вестн. КРСУ.* 2014. Т. 14, № 5. С. 188–190.
532. Vojteková V., Poperníková Z., Abusenaina A.M.M. Antimón v rôznych zložkách životného prostredia // *Chem. Listy.* 2014. Vol. 108. P. 135–140.
533. Кенешбаев Б.К., Муратова Ж.К., Капарова Н.Н. Морфологические изменения плаценты жительниц, проживающих в зоне средней интенсивности загрязнения юга Кыргызстана // *Современная медицина: актуальные вопросы.* 2017. № 3 (55). С. 78–87.
534. You X., Xiao Y., Liu K., Yu Y., Liu Y., Long P., Wang H., Zhou L., Deng Q., Lin Y., Zhang X., He M., Wu T., Yuan Y. Association of plasma antimony concentration with markers of liver function in Chinese adults // *Environ. Chem.* 2019. Vol. 17, № 4. P. 304–313. DOI: 10.1071/EN19195; 109.
535. Fløtre C.H., Varsi K., Helm T., Bolann B., Bjørke-Monsen A.-L. Predictors of mercury, lead, cadmium and antimony status in Norwegian never-pregnant women of fertile age // *PLoS ONE.* 2017. Vol. 12(12): e0189169. DOI: 10.1371/journal.pone.0189169.
536. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы-экогтоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения // *Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы.* 2000. № 58. С. 1–67.
537. Zhang Q., Xu E.G., Li J., Chen Q., Ma L., Zeng E.Y., Shi H. A Review of Microplastics in Table Salt, Drinking Water, and Air: Direct Human Exposure // *Environ. Sci. Technol.* 2020. Vol. 54, N 7. P. 3740–3751. DOI: 10.1021/acs.est.9b04535.

538. Hernandez L.M., Xu E.G., Larsson H.C.E., Tahara R., Maisuria V.B., Tufenkji N. Plastic Teabags Release Billions of Microparticles and Nanoparticles into Tea // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53(21). P. 12300–12310. DOI: 10.1021/acs.est.9b02540.
539. Danopoulos E., Twiddy M., Rotchell J.M. Microplastic contamination of drinking water: A systematic review // *PLoS ONE*. 2020. Vol. 15(7): e0236838. DOI: 10.1371/journal.pone.0236838.
540. Minoda Y., Kobayashi A., Iwaki H., Miyaguchi M., Kadoya Y., Ohashi H., Yamano Y., Takaoka K. Polyethylene wear particles in synovial fluid after total knee arthroplasty // *Clin. Orthop. Relat. Res.* 2003. Vol. 410. 165–172. DOI: 10.1097/01.blo.0000063122.39522.c2.
541. Schwabl P., Köppel S., Königshofer P., Bucsecs T., Trauner M., Reiberger T., Liebmann B. Detection of various microplastics in human stool: a prospective case series // *Ann. Intern. Med.* 2019. Vol. 171, № 7. P. 453–457. DOI: 10.7326/M19-0618.
542. Ragusa A., Svelato A., Santacroce C., Catalano P., Notarstefano V., Carnevali O., Papa F., Rongioletti M.C.A., Baiocco F., Draghi S., D'Amore E., Rinaldo D., Matta M., Giorgini E. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta // *Environ. Int.* 2021. Vol. 146: 106274. DOI: 10.1016/j.envint.2020.106274.
543. Tiekink E.R. Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth / In book: Yang N., Sun H. *Biological Chemistry of Antimony and Bismuth* / editor, Hongzhe Sun. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. P. 293–310.
544. Hsu B., Kao Y.S., Tsai J.S., Chou C.H., Liu M.C., Shen M.L., Owen T.Y., Jen Y.F., Pan P.C., Li S.W. Pharmacological studies of several new antitumor agents // *Scientia Sinica*. 1964. Vol. 13, № 5. P. 791–800.
545. Hsu B., Chou C.H., Chen J.-T., Shen M.L. Studies on antitumor action of antimony-complexones // *Acta. Unio. Inter. Contra Cancrum*. 1964. Vol. 10. P. 245–248.
546. Tiekink E.R. Antimony and bismuth compounds in oncology // *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 2002. Vol. 42, № 3. P. 217–224. DOI: 10.1016/s1040-8428(01)00217-7.
547. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648.
548. Popov A.M., Davidovich R.L., Li I.A., Skulbeda A.V., Hu S.Z. Cytotoxic and antitumour activity of antimony(III) nitrilotriacetate complexes $M_2Sb(Nta)(HNta) \cdot nH_2O$ ($M = NH_4, Na$; $n = 1, 2$) // *Pharm. Chem. J.* 2005. Vol. 39. P. 119–121.

549. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation // *Polyhedron*. 2014. Vol. 67. P. 89–103.
550. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. Vol. 58. P. 396–408.
551. Keogan D.M., Jagoo R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C., Sangenito L.S., Branquinha M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, № 21. P. 7245–7255.
552. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid // *Polyhedron*. 2019. Vol. 159. P. 239–250.
553. Sharma P., Perez D., Cabrera A., Rosas N., Arias J.L. Perspectives of antimony compounds in oncology // *Acta Pharmacol. Sin.* 2008. Vol. 29, № 8. P. 881–890.
554. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony(III/V) compounds with potential activity against tumor cells // *J. Inorg. Biochem.* 2015. Vol. 153. P. 293–305.
555. Xu B., Ding J., Chen K.-X., Miao Z.-H., Huang H., Liu H., Luo X.-M. Advances in Cancer Chemotherapeutic Drug Research in China / In book: *Recent Advances in Cancer Research and Therapy* / Editor(s): Xin-Yuan Liu, Sidney Pestka, Yu-Fang Shi. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 287–350. DOI: 10.1016/B978-0-12-397833-2.00012-1.
556. Tressaud A. *Fluorine: A Paradoxical Element*. Elsevier, 2019. 259 p. ISBN 978-0-128-12990-6.
557. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. Исследование биологических свойств фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // *Журн. прикл. химии*. 2002. Т. 75, № 6. С. 971–975.
558. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxical effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius* and Erlich carcinoma tumor cells // XVI Int. Symp. «Fluorine Chemistry»: abstrs. Duram (United Kingdom), 2000. P. 1–2.

559. Мамонтова В.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Токсическое действие фторидных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы эрлиха и эмбрионы морского ежа *strongylocentrotus intermedius* // Исследовано в России. 2004. Т. 7. С. 1222–1231.
560. Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Мамонтова В.А., Федорищева Г.А. Противоопухолевый препарат [Anticancer drug]: пат. 2298407 Рос. Федерация. № 2004106811/15; заявл. 09.03.2004; опубл. 10.05.2007, Бюл. № 13. 7 с.
561. Папулов Ю.Г. Связь свойств веществ со строением молекул: математическое моделирование // Успехи современного естествознания. 2006. № 2. С. 75–76.
562. Papamokos G., Silins I. Combining QSAR Modeling and Text-Mining Techniques to Link Chemical Structures and Carcinogenic Modes of Action // *Front. Pharmacol.* 2016. Vol. 7. Article 284. DOI: 10.3389/fphar.2016.00284.
563. Barratt MD. Prediction of toxicity from chemical structure // *Cell Biol Toxicol.* 2000. Vol. 16, N 1. P. 1–13. DOI: 10.1023/a:1007676602908.
564. Жолдакова З.И. Прогноз токсичности веществ в воде на основе зависимости структура — активность // *Гигиена и санитария.* 1987. Т. 7. С. 9–13.
565. Белоусова З.П., Селезнева Е.С. Влияние структурных и физико-химических особенностей N,N'-тиокарбонил- и N,N'-сульфурилдиазолов на их антибактериальные свойства // *Вестник СамГУ — Естественнонаучная серия.* 2007. № 8(58). С. 22–29.
566. Бабушкина Т.А. Радиоспектроскопия диагностических и лекарственных препаратов ядерной медицины. Методологические и прикладные аспекты : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1989. 41 с.

Составы комплексных фторидов сурьмы(III) и области их образования в си

Состав соединения	Исходное мольное отношение MX : SbF ₃						
	LiF	NaF	KF	RbF	CsF	NH ₄ F	Tl**
Sb ₃ O ₂ F ₅	0.05–1	0.05–0.09	0.01–0.03	0.05	0.05	0.01–0.05	0.05–0.1
MSb ₄ F ₁₃			0.04–0.05	0.06–0.2	0.06–0.2	0.06–0.15	0.15–0.2
MSb ₃ F ₁₀		0.1–0.3		0.3		0.15–0.3	0.22
MSb ₂ F ₇			0.06–0.6	0.4–0.6	0.25–0.75	0.35–0.6	0.25–0.3
M ₂ Sb ₃ F ₁₁			0.62–0.68	0.7		0.62–0.7	
M ₃ Sb ₄ F ₁₅			0.68–0.75	0.8–0.9	0.76–0.8	0.72–0.8	
MSbF ₄	1	0.4–1.2	0.76–1.4	0.95–1.4	0.81–1.2	0.82–1.4	0.5
M ₂ SbF ₅		1.3–2	1.5–5	1.5–2	1.3–2	1.5–2	0.4–2
NaSb ₂ F ₇ ·H ₂ O							

*В данной системе в виде примеси может соосаждаться Sb₃O₂F₅.

**Исходным соединением служил Tl₂CO₃, в раствор которого добавляли HF до прекращения выделения

***Исходным соединением служил Sb₂O₃(HF) [79].

Таблица 1

стемах $\text{MX} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$

(в расчете на 1 моль SbF_3)

KCl	NH_4Cl	LiNO_3 ***	KNO_3	TlNO_3	NaSCN	NaClO_4	CsClO_4	NaBF_4
0.1–0.4	0.05–0.1*		0.1–0.3	0.1–0.3			0.25*	
	0.2–0.4				0.1–0.5	0.25–1		0.5–1*
0.1–0.4*		0.5–1	0.1–0.3*					
		1						
					0.5–1			

ния CO_2 .

Таблица 2

**Катионные пары и состав твердых фаз, образующихся
в системах $(MF)_x - (M'F)_{2-x} - SbF_3 - H_2O$ [217]**

Катионные пары	Разность ионных радиусов Δ		Состав твердой фазы
	Абс., Å	Отн., %	
Li — Na	0.20	25.6	LiF, NaSbF ₄
Li — K	0.55	70.5	LiF, KSbF ₄
Li — NH ₄	0.65	83.3	LiF, NH ₄ SbF ₄
Li — Rb	0.71	91.0	LiF, RbSbF ₄
Li — Cs	0.87	111.5	LiF, CsSbF ₄
Rb — NH ₄	0.06	4.2	Rb _{2-x} (NH ₄) _x SbF ₅
K — NH ₄	0.10	7.0	K _{2-x} (NH ₄) _x SbF ₅
Rb — Cs	0.16	10.7	Rb _{2-x} Cs _x SbF ₅
K — Rb	0.16	12.0	K _{2-x} Rb _x SbF ₅
Cs — NH ₄	0.22	15.4	Cs _{2-x} (NH ₄) _x SbF ₅
K — Cs	0.32	24.0	K ₂ SbF ₅ , Cs ₂ SbF ₅
Na — K	0.35	35.7	NaKSbF ₅ · 1.5H ₂ O
Na — NH ₄	0.45	45.9	Na ₂ SbF ₅ , (NH ₄) ₂ SbF ₅
Na — Rb	0.51	52.0	NaRbSbF ₅ · 1.5H ₂ O
Na — Cs	0.67	68.3	Na ₂ SbF ₅ , Cs ₂ SbF ₅

Таблица 3

Изменение состава твердых продуктов $M_x M'_{2-x} SbF_5$ в зависимости от мольного отношения катионов в растворе [217]

Катионная пара	Мольное отношение катионов в растворе		Найдено Sb, %	Состав твердой фазы	Вычислено Sb, %
	x	2-x			
K — Rb	1.75	0.25	39.8	$K_{1.75}Rb_{0.25}SbF_5$	39.72
	1.50	0.50	38.6	$K_{1.5}Rb_{0.5}SbF_5$	38.27
	1	1	36.6	$K_{1.2}Rb_{0.8}SbF_5$	36.66
	0.50	1.50	34.7	$K_{0.8}Rb_{1.2}SbF_5$	34.73
	0.25	1.75	32.7	$K_{0.25}Rb_{1.75}SbF_5$	32.37
Rb — Cs	1	1	30.4	$Rb_{1.6}Cs_{0.4}SbF_5$	29.94
Rb — NH ₄	1.50	0.50	32.1	$Rb_{1.8}(NH_4)_{0.2}SbF_5$	32.53
	1	1	34.4	$Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}SbF_5$	34.40
	0.50	1.50	38.8	$Rb_{0.9}(NH_4)_{1.1}SbF_5$	38.84
Cs — NH ₄	1.75	0.25	25.9	$Cs_{1.9}(NH_4)_{0.1}SbF_5$	25.84
	1	1	33.4	$CsNH_4SbF_5$	33.11

Таблица 4

Катионные пары и состав твердых фаз, образующихся в системах $(MF)_x — (M'F)_{1-x} — SbF_3 — H_2O$ [217]

Катионные пары	Разность ионных радиусов, отн. %	Состав последовательно образующихся твердых фаз в области $0 < x < 1$	Область образования твердых растворов
Rb — NH ₄	4.2	$NH_4SbF_4, Rb_x(NH_4)_{1-x}SbF_4, RbSbF_4$	$0.25 < x < 0.5$
K — NH ₄	7.0	$K_x(NH_4)_{1-x}SbF_4, KSbF_4$	$0.25 < x < 0.75$
Rb — Cs	10.7	$CsSbF_4, Rb_xCs_{1-x}SbF_4, RbSbF_4$	$0.25 < x < 0.5$
K — Rb	12.0	$RbSbF_4, K_xRb_{1-x}SbF_4, KSbF_4$	$0.25 < x < 0.5$
Cs — NH ₄	15.4	$Cs_x(NH_4)_{1-x}SbF_4, CsSbF_4$	$0.25 < x < 0.75$
K — Cs	26.0	$CsSbF_4, K_xCs_{1-x}SbF_4, KSbF_4, K_2Sb_2F_7$	$0.25 < x < 0.5$
Na — K	35.7	$KSb_2F_7, NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O, NaSbF_4$	
Na — NH ₄	45.9	$NH_4SbF_4, NaSbF_4$	
Na — Rb	52.0	$RbSbF_4, NaSbF_4$	
Na — Cs	68.3	$CsSbF_4, NaCs_3Sb_4F_{16} \cdot H_2O$	

Таблица 5

Температуры полиморфных превращений и плавления комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов и аммония [33, 217]

Соединение	Температура, °С	
	эндотермического эффекта	плавления
NaSbF_4		270*; 250
Na_2SbF_5		430*
KSb_2F_7		270*
KSbF_4	210*; 195; 270	315*; 285
K_2SbF_5	555*	575*
$\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	40; 100; 235	275
RbSb_2F_7		230*
RbSbF_4		275*; 255
Rb_2SbF_5		595*
CsSb_2F_7	175*	245*
CsSbF_4	220*	245*
Cs_2SbF_5		605*
NH_4SbF_4		180
$\text{NaKSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	100; 190	320
$\text{NaCs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	147; 168	195
$\text{Rb}_{0.9}(\text{NH}_4)_{0.1}\text{SbF}_4$	220	255
$\text{K}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{SbF}_4$	195; 215	275
$\text{Rb}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{SbF}_4$	195	240
$\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$	240	255
$\text{Cs}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{SbF}_4$		165

*Измерение проводили в токе гелия.

Таблица 6

Рентгенографические характеристики фторидных соединений сурьмы(III)

Отношение F : Sb в соединении	Соединение	Сингония	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Плотность, г/см ³		Лит. источ- ники	
				a, Å	b, Å	c, Å	Угол, град	Z	$\rho_{\text{расч.}}$		$\rho_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3	SbF ₃	Ромбич.	C2cm	4.96	7.46	7.26		4	4.38	4.39	[5]
MSb₄F₁₃											
3.25	KSb ₄ F ₁₃	Тетраг.		9.60		6.34		2	4.39	4.38	[5, 112]
	NH ₄ Sb ₄ F ₁₃	Тетраг.	I(-)I4	9.6431		6.5503		2		4.100	[301]
	TlSb ₄ F ₁₃	Тетраг.	I(-)I4	9.634		9.590		2		5.094	[302]
MSb₃F₁₀											
3.33	NaSb ₃ F ₁₀	Гексаг.	P6 ₃	8.29		7.58		2	4.25	4.25	[5, 85]
	RbSb ₃ F ₁₀	Монокл.	P2 ₁ /c								
	NH ₄ Sb ₃ F ₁₀	Монокл.	P2 ₁ /c	7.925	13.830	8.789	95.90	4	3.89	3.97	[140]
	TlSb ₃ F ₁₀	Монокл.	P2 ₁ /c								
MSb₂F₇											
3.50	LiSb ₂ F ₇	Ромбич.	Rhna	8.717	14.527	4.755		4		4.230	[79]
	NaSb ₂ F ₇ ·H ₂ O	Монокл.	P2 ₁ /c	5.3590	9.5432	13.47775	95.993	4	3.87	3.91	[89]
	KSb ₂ F ₇	Монокл.	P2 ₁ /c	10.52	7.59	8.60	100.8	4	4.11	4.09	[113]
	RbSb ₂ F ₇	Монокл.	P2 ₁ /c	12.59	6.59	8.89	102.4	4	4.22	4.26	[141]
	CsSb ₂ F ₇	Монокл.	C ₂ /c	19.31	6.88	5.59	90.1	4	4.54	4.54	[144]

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3.50	TlSb ₂ F ₇	Монокл.	P2 ₁ /c	12.335	19.468	8.831	96.55	12	5.48	5.494	[172]
	(A ₂ H) ₂ Sb ₂ F ₇	Ромбич.	Pbca	13.71	5.57	24.25		8		3.20	[183]
	(Se ^{II} H)Sb ₂ F ₇	Монокл.	P2 ₁	6.6367	5.9521	13.5562	92.14	2		2.995	[197]
	(ВируH)Sb ₂ F ₇	Трикл.	P1() ₁	8.147	9.107	9.833	94.055 10.7008 96.864	2	-	-	[45]
M₂Sb₃F₁₁											
3.(6)	(NH ₄) ₂ Sb ₂ F ₁₁	Ромбич.	P1	7.78	8.37	10.62		2		3.50	[150]
M₃Sb₄F₁₅											
3.75	Cs ₃ Sb ₄ F ₁₅	Монокл.	P2 ₁ /c	8.08	29.11	8.16	117.1	4		4.55	[151]
	CsRb ₃ Sb ₄ F ₁₅	Моноклин.	P2 ₁ /c	7.986	28.594	8.0319	116.60				[231]
	(NH ₄) ₃ Sb ₄ F ₁₅	Трикл.	P1	8.32	10.42	10.82	63.7; 73.2; 77.4	2		3.42	[151]
MSbF₄											
4.0	LiSbF ₄	Кубич.	P2 ₁ ³	6.8999				3		3.711	[79]
	NaSbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /c	8.03	5.51	8.54	94.1	4	3.88	3.86	[5, 82]
	α-KSbF ₄	Ромбич.	Pmmn	16.30	11.57	4.54		8	3.64	3.67	[118]
	β-KSbF ₄	Ромбич.	Pmm2 ₁	8.1631	7.8563	6.5396		4		3.751	[119]
	RbSbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /m	4.628	6.167	7.922	100.583	2	4.25	4.23	[139, 142]
	CsSbF ₄	Ромбич.	P2 ₁ 22	9.57	15.82	6.37		8	4.55	4.55	[146]
NH ₄ SbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /c	8.22	6.96	16.33	104.3	8	4.16	4.16	[152]	

Продолжение таблицы 6

4.0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		TiSbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /c	8.34	7.06	7.49	99.1	4	6.12	6.13	[152]
		CN ₃ H ₆ SbF ₄	Ромбич.	P2 ₁ -2 ₁ -2 ₁	10.55	12.19	5.09		4	2.60	2.61	[180]
		(GlyuH)SbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /b	8.56	8.91	9.52	112.8	4		2.71	[64]
		β-AlaH)SbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /c	10.483	7.5906	9.4237	90.548	4		2.550	[189]
		β-AlaH)SbF ₄ ·H ₂ O	Монокл.	P2 ₁ /c	12.1580	7.4167	10.1540	108.222	4		2.336	
		(ValH)SbF ₄ ·H ₂ O	Монокл.	P2 ₁ /c	12.2024	6.1636	15.5167	109.35	4		2.014	[193]
		(LeuH)SbF ₄	Ромбич.	P2 ₁ -2 ₁ -2 ₁	6.1459	14.994	24.789		8		1.919	[195]
		(SerH)SbF ₄	Монокл.	P2 ₁ /c	14.63	6.245	9.070	104.88	4		2.520	[196]
		(A _{II} H ²⁺)SbF ₄	Монокл.	Cc	4.7723	19.643	7.6974	97.239	4		2.625	[184]
		(A _{II} H ₂ ²⁺)(SbF ₄) ₂	Монокл.	P2 ₁	4.7617	15.512	7.4365	107.706	2		3.057	
		(A _{III} H)SbF ₄	Монокл.	P2 ₁	4.768	7.339	10.185	90.88	2	2.70	2.69	[142]
		NaCs ₃ Sb ₄ F ₁₀ ·H ₂ O	Монокл.	B2/m	21.69	6.29	15.79	114.3	4	4.15	4.16	[223]
M₃Sb₂F₉												
4.50	Na ₃ Sb ₂ F ₉ (кристалл)	Орторомбич.	P2 ₁ -2 ₁ -2	5.719	8.645	11.462			2	2.81	2.83	[93]
M₂SbF₅												
5	Na ₂ SbF ₅	Ромбич.	P2 ₁ -2 ₁ -2 ₁	5.45	11.23	8.08			4	3.54	3.54	[5, 83]
	K ₂ SbF ₅	Ромбич.	Стена	6.24	13.67	6.49			4	3.46	3.54	[5, 115–117]
	K ₂ SbF ₅ ·1.5H ₂ O	Ромбич.		5.95	6.04	17.62						[110, 219]

Окончание таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
5	$\text{NaKSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Ромбич.	$P2_1/m$	6.0560	17.668	6.0537	90.214	4		3.137		
	$\text{NaRbSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Ромбич.	$P2_1/m$	6.1049	17.976	6.1024	90.355	4		3.494	[219–221]	
	$\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{SbF}_5$	Ромбич.		6.29	13.75	6.50						
	$\text{Rb}_{1,6}\text{Cs}_{0,4}\text{SbF}_5$	Ромбич.		6.40	13.91	6.78						
	$(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$	Ромбич.	Стетс	6.50	14.16	6.77		4	2.68	2.69	[5, 153]	
	$\text{CsNH}_4\text{SbF}_5$	Ромбич.		6.46	14.80	6.77						
	$\text{Rb}_{1,5}(\text{NH}_4)_{0,5}\text{SbF}_5$	Ромбич.		6.38	13.95	6.72						[219]

Таблица 7

Длины связей и валентные углы в SbF_3 -группе

Соединение	Длина связи, Å		Угол, град		Лит. источники
	Sb-F _{общ}	Sb-F _{акс.}	F-Sb-F	Δω	
SbF ₃	1.90; 1.94 × 2	2.60 × 2; 2.63	85.7; 88.9 × 2	20.6-23.8	[5]
KSb ₄ F ₁₃	1.93; 1.97; 1.98	2.51; 2.72; 2.71	83.9; 84.9; 90.8	18.7-26	[5, 112]
NH ₄ Sb ₃ F ₁₃	1.929; 1.951; 1.957	2.525; 2.720; 2.830	84.21; 84.65; 89.98	19.5-25.3	[301]
TlSb ₄ F ₁₃	1.92; 1.94; 1.96	2.52	82.8; 85.3; 89.0	20.5-26.7	[302]
NaSb ₃ F ₁₀	1.93; 1.94; 1.98;	2.38; 2.60; 3.01	82.4; 85.7; 88.9	20.6-27.1	[5, 85]
NH ₄ Sb ₃ F ₁₀	1.91; 1.920; 2.00	2.311; 2.784;	85.3; 84.4; 85.4	24.1-25.1	[140]
LiSbF ₄	1.954(1) × 3	2.574(2) × 3	84.68(8) × 3	24.82	[79]

*Примечание. $Dw1$ – отклонение угла $F_{акс}-Sb-F_{акс}$ от идеального (для тетраэдра – 109.5°).

Длины связей и валентные углы в полиэдрах SbF_5E

Соединение, атом Sb		Длина связи, Å		Δr^*
		Sb-F _{акс}	Sb-F _{экс}	
KSb ₂ F ₇	Sb(1)	1.93	1.93; 1.96; 2.41; 2.57	
	Sb(1)	1.89	1.97; 2.00; 2.34; 2.43;	
TlSb ₂ F ₇	Sb(2)	2.01	1.98; 2.0; 2.47; 2.53	
	Sb(5)	1.85	1.92; 1.94; 2.55; 2.56	
	Sb(2)	1.91	1.94; 2.00; 2.24; 2.51;	
(NH ₄) ₃ Sb ₄ F ₁₅	Sb(1)	1.94	1.94; 1.96; 2.26; 2.45	
	Sb(2)	1.95	1.94; 1.98; 2.39; 2.59	
α -KSbF ₄	Sb(1)	1.98	1.98 × 2; 2.21 × 2	
	Sb(2)	1.91	1.97 × 2; 2.26 × 2	
RbSbF ₄		1.92	1.93 × 2; 2.25 × 2	
CsSbF ₄	Sb(1)	1.93	2.00 × 2; 2.24 × 2	0.40
	Sb(2)	1.91	1.98 × 2; 2.29 × 2	0.33
NaCs ₃ Sb ₄ F ₁₆ · H ₂ O	Sb(1)	1.89	1.98 × 2; 2.31 × 2	
	Sb(2)	1.91	2.03 × 2; 2.17 × 2	
	Sb(3)	1.92	2.01 × 2; 2.20 × 2	
	Sb(4)	1.93	1.96 × 2; 2.36 × 2	
Na ₂ SbF ₅		2.01	2.05 × 2; 2.10 × 2	
K ₂ SbF ₅		1.93	2.07 × 4	
(NH ₄) ₂ SbF ₅		1.89	2.08 × 4	0.38
NaKSbF ₅ · 1.5H ₂ O		1.94	2.05; 2.08 × 2; 2.11	0.46
NaRbSbF ₅ · 1.5H ₂ O		1.97	2.04; 2.10; 2.12; 2.14	0.43

Примечание. * Δr – смещение $Sb_{акс}$ из экваториальной плоскости в сторону условно локализованной E-
 ** $\Delta\omega_3$ – отклонение угла $F_{акс}-Sb-F_{экс}$ от 90°.

Таблица 8

Угол, град			Лит. источ- ники
$F_{\text{акс}} - \text{Sb} - F_{\text{экр}}$	$F_{\text{экр}} - \text{Sb} - F_{\text{экр}}$	$\Delta\omega_3$, град**	
75.3; 84.3; 88.4; 81.2	(81.4; 82.3) г	14.7; 5.7; 1.6; 8.8	[113]
82.2; 7582; 79	76; 82; 88; 104	7.8; 15; 8; 11	[172]
85; 84; 73; 73	83; 79; 81; 105	5; 6; 17; 17	
87; 79; 79; 89	70; 84; 127; 75	3; 11; 11; 1	
78.3; 86.8; 83.8; 74.5	79.1; 82.6 83.7; 107.8	11.7; 3.2 ;6.2; 15.5	[150]
73.3; 78.3; 85.1; 82.9	95.7; 86.9 83.7; 86.3	16.7; 11.7; 4.9; 7.1	[151]
83.0; 78.9; 74.8; 90.7	74.2; 77.8; 83.5; 119.0	7; 11.1; 15.2; -0.7	
79.9 × 2; 78.1 × 2	65.9 – 103.0	10.1; 11.9	[5, 118]
81.5 × 2; 77.8 × 2		8.5; 12.2	
77.8 × 2; 81.3 × 2	86.6; 88.2 x 2; 89.5	12.2 × 2; 8.7 × 2	[142]
81.5 × 2; 76.5 × 2	88.2; 88.1 x 2; 87.1	8.5; 13.5	[146]
86.0 × 2; 76.4 × 2	88.4; 87.4 x 2; 91.4	4.0; 13.6	
76.5 × 2; 83.8 × 2	87.5; 86.8; 91.2; 160	13.5; 6.2	[223]
76.4 × 2; 81.5 × 2	87.4; 87.9; 89.0; 157.9	13.6; 8.5	
82.2 × 2; 77.4 × 2	89.6; 87.8; 85.8; 159.5	7.8; 12.6	
76.0 × 2; 84.8 × 2	88.9; 88.0; 87.7; 160.7	14.0; 5.2	
76.4; 78.0 ;79.3; 77.0	88.0; 81.0 83.0; 97.0	13.6; 12.0; 10.7; 13.0	[5, 83]
75.4 × 2; 82.0 × 2	86.1 × 2; 89.8 × 2	14.6; 8.0	[5, 115– 117]
78.9 × 4	86.2 × 2; 89.9 × 2	11.1 × 4	[5, 153]
74.7; 76.7; 78.0; 76.9	86.1; 87.2 ; 87.1 × 2	15.3; 13.3; 12.0; 3.1	[219]
77.3; 76.6; 78.1; 80.5	86.6 × 2 ; 88.9; 88.2	12.7; 13.4; 11.9; 9.5	

пары (Å);

Длины связей (Å) и валентные углы (°) в MSb_2F_7 [79]

Длина связи, Å	$LiSb_2F_7$ [79]	$NaSb_2F_7 \cdot H_2O$ [89]	$RbSb_2F_7$ [141]	$CsSb_2F_7$ [144]
Sb1, (Sb2)–Fэк	1.925(1)	1.923(1)–1.931(1)	1.994(1)–1.921(1)	1.936(2)
Sb1, (Sb2)–Fэк	1.940(1)	1.940(1)–1.968(1)	1.963(1)–1.934(2)	1.942(2)
Sb1, (Sb2)–Fак	2.013(1)	2.022(1)–1.986(1)	1.931(2)–2.109(1)	1.975(2)
Sb1, (Sb2)–Fм	2.315(1)	2.237(1)–2.323(1)	2.336(1)–2.036(1)	2.240(1)
Sb1(Sb2)···F3 ⁱ	2.723(1)	2.715(1)–2.628(1)	2.684(2)–2.654(2)	2.774(2)
Sb1, (Sb2)···F3 ⁱⁱ	2.773(1)	2.848(1)–2.982(1)	2.699(2)–2.913(2)	2.893(2)
Sb1, (Sb2)···F2 ⁱⁱⁱ	3.069(1)	3.118(1)–3.133(1)	3.220(2)–3.119(2)	3.124(2)
Угол, °				
F _{эк} –Sb1, (Sb2)–F _{эк}	89.61(6)	84.83(5)–88.32(5)	84.7(5)–85.2(6)	90.53(9)
F _{акс} –Sb1, (Sb2)–F _{эк}	79.25(6)	81.92(5)–75.75(4)	73.1(5)–79.1(6)	76.43(8)
F _{акс} –Sb1, (Sb2)–F _{эк}	79.82(5)	81.19(4)–78.90(4)	77.1(6)–82.9(5)	77.31(8)
F _{акс} –Sb1, (Sb2)–F _{эк}	82.33(6)	83.43(5)–79.87(5)	82.9(5)–81.6(5)	81.42(8)
F _{акс} –Sb1, (Sb2)–F _{эк}	84.53(5)	83.80(5)–84.32(5)	85.3(6)–81.6(6)	85.49(9)
F _{акс} –Sb1, (Sb2)–F _{акс}	155.81(6)	159.80(5)–151.14(4)	151.6(6)–156.1(6)	151.64(7)
Sb–F _м –Sb'	139.75(9)	124.57(5)	119.4(5)	125.3(1)

*В несимметричных димерах приведены расстояния Sb(1)–F_м и Sb(2)–F_м, где м – мостиковый атом.

Таблица 10

Длины связей и валентные углы в полиэдрах SbF_4E

Соединение	Связь, Å		Угол, град					Лит. источники
	Sb-F _{акс}	Sb-F _{кр}	F _{акс} -Sb-F _{акс}	Δα ₂ , град*	F _{кр} -Sb-F _{кр}	Δα ₁ , град*		
1	2	3	4	5	6	7	8	
LiSb ₂ F ₇	2.013; 2.315	1.925; 1.940	155.81	24.19	89.61	30.39	[79]	
	2.022; 2.237	1.923; 1.940	159.80	20.2	84.83	35.17		
NaSb ₂ F ₇ ·H ₂ O	1.986; 2.323	1.931; 1.986	151.14	28.86	88.32	31.68	[89]	
	2.05; 2.08	1.91; 1.93	155.2	24.8	90.4	29.6	[113]	
KSb ₂ F ₇	1.99; 2.33	1.93; 1.96	156.4	23.6	85.3	34.7		
	2.03; 2.12	1.91; 1.93	156.1	23.9	85.1	34.9	[141]	
CsSb ₂ F ₇	1.98; 2.24	1.94 × 2	151.6	28.4	90.5	29.5	[144]	
	2.15; 2.14	1.98; 2.01	148	32	81	39		
TlSb ₂ F ₇	1.97; 2.27	1.81; 1.94	163	17	89	31	[172]	
	2.04; 2.12	1.91; 1.93	154	26	90	30		
A ₁ HSb ₂ F ₇	1.96; 2.40	1.92; 1.95	159.2	20.8	86.0	34.0		
	2.07; 2.09	1.91; 1.93	154.9	25.1	90.5	29.5	[183]	
(NH ₄) ₂ Sb ₃ F ₁₁	2.13; 2.04	1.93 × 2	153.9	26.1	87.6	32.4	[150]	
	1.99; 2.30	1.93; 1.94	153.7	26.3	90.1	29.9		
Cs ₃ Sb ₄ F ₁₅	1.96; 2.38	1.93 × 2	160.5	19.5	88.2	31.8		
	2.02; 2.08	1.90; 1.91	157.7	23.3	90.7	29.3		
	2.05; 2.06	1.92; 1.93	155.4	24.6	93.6	26.4	[151]	
	1.96; 2.19	1.91; 1.92	161.6	18.4	86.7	33.3		

Окончание таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7	8
(NH ₄) ₃ SbF ₄ ¹⁵	Sb ₃	1.90; 1.97	156.4	23.6	86.4	33.6	[151]
	Sb ₄	1.92; 1.93	153.7	26.3	87.4	32.6	
NaSbF ₄	2.06; 2.08	1.94; 1.97	151.6	28.4	87.8	32.2	[5, 82]
NH ₄ SbF ₄	Sb ₁	1.93; 1.94	153.7	26.3	89.9	30.1	[152]
	Sb ₂	1.93; 1.97	158.3	21.7	85.6	34.4	
TiSbF ₄	2.05; 2.16	1.95; 1.96	156.9	23.1	86.5	33.5	[152]
CN ₃ H ₆ SbF ₄	2.03; 2.05	1.92; 1.95	153.4	26.6	91.4	28.6	[180]
GlyHSbF ₄	2.04; 2.09	1.91 × 2	146.3	33.7	100.1	19.9	[64]
A _{III} HSbF ₄	2.08; 2.09	1.91; 2.02	145.9	34.1	98.3	21.7	[142]

Примечание. * $\Delta\alpha_2$ – отклонение угла $F_{anc}-Sb-F_{anc}$ от 180° , ** $\Delta\alpha_4$ – отклонение угла $F_{эоб}-Sb-F_{эоб}$ от 120° .

Таблица 11

Рентгенографические характеристики гетеролигандных фторидных комплексных соединений сурьмы(III)

Соединение	Сингония	Простр. группа	Параметры элементарной ячейки				Z		Плотность, г/см ³		Лит. источники
			a, Å	b, Å	c, Å	Угол, град.	$\rho_{эоб}$	$\rho_{выч}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
SbF ₃ (Gly)	Монокл.	Pb	6.95	6.46	6.75	90.3	2		2.78	[64]	
SbF ₃ (Nic) ₂	Ромбич.	Pcmt	5.153	23.010	11.866		4	2.04	1.991	[52]	

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
α -Sb ₃ O ₃ F ₅	Монокл.	<i>P2/c</i>	13.237	5.965	9.069	107.82	4	4.97	4.795	[25, 28]
β -Sb ₃ O ₃ F ₅	Монокл.	<i>P2₁/n</i>	6.955	9.104	20.336	94.17	8		5.092	
Sb ₂ OF ₄ (ur) ₂	Монокл.	<i>B2/b</i>	19.97	15.08	8.15	122.3	8	2.90	2.92	[41, 42]
SbF(SeO ₄)·H ₂ O	Монокл.	<i>P2₁/b</i>	8.28	8.70	6.99	93.5	4	3.99	3.99	[236]
NaSbF ₃ Cl·H ₂ O	Ромбич.	<i>Pbca</i>	11.24	9.71	16.14		8			[5, 253]
KSbF ₃ Cl	Ромбич.	<i>Pbca</i>	8.10	14.70	8.00		8	3.53	3.54	[248]
CsSbF ₃ Cl	Тетраг.	<i>I4(-);42m</i>	9.94		11.61		8	3.98	4.02	[249]
K ₂ SbF ₂ Cl ₃	Ромбич.	<i>P2₁2₁2₁-1</i>	7.63	8.19	12.81		4	2.84	2.85	[242]
Rb ₃ SbF ₃ Cl ₃ или Rb ₃ Sb ₂ F ₆ Cl ₃ ·Rb ₃ SbCl ₆	Трикл.	<i>P1</i>	13.12	7.53	7.55	59.1; 83.6; 78.42	3	3.35	3.46	[5, 247]
(NH ₄) ₂ SbF ₂ Cl ₃	Монокл.	<i>P2₁/b</i>	15.58	17.37	7.46	123.3	8	2.35	2.38	
K ₄ Sb ₃ F ₇ Cl ₆	Трикл.	<i>P1</i>	8.62	10.80	11.28			3.17	3.19	[243]
NaSbF ₃ Br·H ₂ O	Монокл.	<i>P2₁/c</i>	8.32	11.36	5.76	91.88	4	3.63	3.65	[5]
RbSbF ₃ Br	Трикл.	<i>P1</i>	7.77	4.45	8.94	100.3; 109.8; 104.3	2	4.18	4.22	[5]
CsSb ₂ F ₄ IO	Тетраг.		13.12		19.96					[240]
NaSbF ₃ NO ₃ ·H ₂ O	Ромбич.	<i>Pbca</i>	18.18	11.50	5.66		8			[253]
K ₃ Sb ₂ F ₇ (NO ₃) ₂ или KSb ₂ F ₇ ·2KNO ₃	Монокл.	<i>B2/m</i>	15.02	7.17	5.69	92.3	2	3.19	3.35	[5, 247]
K ₄ Sb ₃ F ₇ (NO ₃) ₃ или KSb ₂ F ₇ ·3KNO ₃	Ромбич.	<i>Pbca</i>	8.61	8.99	19.93		4	3.28	3.09	

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Rb ₃ SbF ₃ (NO ₃) (NH ₄) ₃ SbF ₃ (NO ₃) ₃	Монокл.	$P2_1/m$	8.98	9.52	7.43	101.0	2	2.22	2.23	[5, 247]
Rb ₃ SbF ₄ (NO ₃) ₂ или Rb ₃ Sb ₂ F ₆ (NO ₃) ₃ ·RbNO ₃	Монокл.	$P2_1$	11.12	11.63	7.50	105.0	4	3.48	3.35	[5, 247]
Cs ₃ Sb ₂ F ₈ (NO ₃) ₃	Монокл.	$B2/b$	9.99	24.13	7.66	116.1	4	3.55	3.53	
Na ₂ Sb ₃ F ₉ O ₃ (NCS) ₂	Трикл.	$P1$	6.9998	9.418	13.109	74.815; 78.188; 82.779	2		4.039	[266]
Na ₂ Sb ₂ F ₆ C ₂ O ₄	Монокл.	Cc	17.21	6.34	8.17	97.7	4	3.65	3.69	[5]
K ₂ Sb ₂ F ₆ C ₂ O ₄			11.960	18.723	8.914		8	3.45	3.48	
Rb ₂ Sb ₂ F ₆ C ₂ O ₄	Ромбич.	$P2_12_1$	11.714	19.362	8.899		8	4.05	4.06	[270]
RbSb ₂ F ₅ C ₂ O ₄			6.566	22.776	6.001		4	3.58	3.79	
Cs ₂ Sb ₂ F ₄ (C ₂ O ₄) ₂ ·H ₂ O	Трикл.	$P1$	8.49	11.42	8.49	77.5; 113.2; 102.2	2	3.52	3.62	[271]
(NH ₄) ₄ SbF ₆ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	Монокл.	$P2_1/b$	8.65	14.05	9.81	123.19	2	2.28	2.30	[272]
Rb ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄ ·H ₂ O			8.826		14.313					
Cs ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄ ·H ₂ O	Тетраг.	$P4_12_12$	9.013		14.545		4			[275]
(NH ₄) ₂ Sb ₃ F ₆ SO ₄ ·H ₂ O			8.780		14.314					
Na ₂ SbF ₃ SO ₄	Ортгоромбич.	$Cmca$	15.11	7.15	11.05		8	3.55	3.57	[5, 247]
(NH ₄) ₂ SbF ₃ SO ₄	Ромбич.	$Pbca$	10.85	10.87	13.52		8	2.57	2.59	

Окончание таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$CN_3H_6SbF_3SO_4$	Ромбич.	$P2_12_1$	13.31	9.10	9.92		4	2.24	2.18	[276]
$(NH_4)_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$	Тригон.	$P3$	17.10		7.54		3	2.88	2.91	[277]
$RbSbF_2SO_4$	Орторомбич.	$Rna2_1$	9.60	11.51	5.20		4	3.93	3.94	[273]
$CsSbF_2SO_4$	Орторомбич.	$Rna2_1$	9.96	11.62	5.28		4	4.20	4.22	
$K_2SbF_3SeO_4 \cdot 0.5H_2O$	Орторомбич.	$Rnta$	10.560	12.803	11.806		8			[286]
$KSbF_2(C_6H_6O)_2 \cdot H_2O$	Монокл.	$C2/c$	18.19	12.24	12.30	122.6	8	2.32	2.34	[289]
$NaSbFPO_4 \cdot 1.5H_2O$	Монокл.	$P2_1/m$	6.562	6.541	8.679	92.43	2		2.55	[291, 292]
$NH_4SbFPO_4 \cdot H_2O$	Тетраг.	$I4_1-4/m$	6.566		14.398		4	2.87	2.91	
$KSbF_2(HPO_4)$	Монокл.	$P2_1/c$	8.90	6.81	10.56	112.9	4		3.55	[290]
$CsSbF_3(H_2PO_4)$	Монокл.	$P2_1/b$	10.58	9.40	7.35	103.4	4		3.81	[293]

Таблица 12

Длины связей и валентные углы в комплексных анионах $[\text{SbF}_{4-x}\text{Y}_x\text{E}]^-$

Соединение	Связь, Å			Угол, град			Лит.-источники
	Sb-F _{акс} -(Y _{акс})	Sb-F _{звс} -(Y _{звс})	F _{акс} -Sb-F _{акс} (Y _{акс})	Δω ₂ *	F _{звс} -Sb-F _{звс} (Y _{звс})	Δω ₄ *	
SbF ₃ (Gly)	2.028 (F), 2.240 (O)	1.932; 1.920	147.5	32.5	95.0	25.0	[64]
	2.18 × 2	1.90 × 2	152.4	27.6	83.4	36.6	
	2.00; 2.30	1.92; 1.95 (O)	146.2	33.8	79.7	40.3	[28]
	2.21 × 2 (O)	2.02 × 2 (O)	141.7	38.3	83.3	36.7	
Sb ₂ O ₄ (ur) ₂	2.15 (O); 2.28 (O)	1.94; 2.00 (O)	139.6	40.4	84.1	35.9	
	2.00; 2.38 (O)	1.95; 1.96 (O)	123.7	56.3	86.9	33.1	[41]
RbSb ₂ F ₅ C ₂ O ₄	1.95; 2.52 (O)	1.95; 1.96 (O)	124.7	55.3	89.7	30.3	
	1.99; 2.27 (O)	1.96; 2.06 (O)	149.4	30.6	89.4	30.6	[270]
KSb ₂ F ₇ ·2KNO ₃	1.93; 2.39	1.94 × 2	153.6	26.4	88.3	31.7	[5]
	1.99; 2.29	1.93; 1.92	150.0	30.0	88.7	31.3	
NaSbF ₃ NO ₃ ·H ₂ O	1.97; 2.45 (O)	1.94; 1.97	153.6	26.4	87.3	32.7	[253]
	2.00; 2.33 (O)	1.91; 1.93	158.0	22.0	88.0	32.0	[293]
KSbF ₂ (C ₆ H ₅ O ₇)·H ₂ O	1.97; 2.24 (O)	1.95; 1.97 (O)	150.9	29.1	98.4	21.6	[289]
	2.02; 2.31 (O)	1.91; 1.94	152.8	27.2	90.2	29.8	[276]
K ₄ Sb ₃ F ₇ Cl ₆	2.00; 2.69 (Cl)	1.93 × 2	153.4	26.6	94.5	25.5	[243]
	1.98; 2.65 (Cl)	1.93; 1.95	150.5	29.5	96.0	24.0	

Примечание. *Δω₂ – отклонение угла F_{акс}-Sb-F(Y)_{акс} от 180°.**Δω₄ – отклонение угла F_{звс}-Sb-F(Y)_{звс} от 120°.

Таблица 13

Длины связей и валентные углы в полиэдрах атомов сурьмы(III) ψ -октаэдрах ($\text{SbF}_{6-x}\text{Y}_x\text{E}$ и $\text{SbF}_{5-x}\text{Y}_x\text{E}$) и ψ -пентагональных бипирамидах ($\text{SbF}_3\text{Y}_2\text{E}$ и $\text{SbF}_2\text{Y}_3\text{E}$)

Соединение	Связь, Å			Угол, град		Лит. источники
	$\text{Sb}-\text{F}(\text{Y})_{\text{диск}}$	$\text{Sb}-\text{F}(\text{Y})_{\text{эб}}$	Δr^*	$\text{F}_{\text{диск}}-\text{Sb}-\text{F}(\text{Y})_{\text{эб}}$	$\Delta \omega_3^*$	
1	2	3	4	5	6	7
$\text{SbF}_3(\text{Nic})_2$	1.91	$1.986 \times 2; 2.472 \times 2$ (N)		$(86.5; 83.6) \times 2$	$(3.5; 6.4) \times 2$	[52]
$\text{SbF}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.92	$2.12; 2.26; 2.36; 2.19$ (O) _в	0.47	80.8; 77.0; 78.8; 75.4	9.2; 13; 11.2; 14.6	[236]
$\text{NaSbF}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.93	$1.97; 2.01; 2.83. 3.00$ (Cl)		$(89.1; 82.2) \times 2$	$(0.9; 7.8) \times 2$	[5]
$\text{NaSbF}_3\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.94	$1.98 \times 2; 3.12. 3.01$ (Br)		$(83.7; 81.0) \times 2$	$(6.3; 9.0) \times 2$	[5]
KSbF_3Cl	$1.95; 3.08$ (Cl)	$1.95; 1.91; 3.11. 3.17$ (Cl)		88.1; 87.3; 73.3; 78.9	$1.9; 2.7; 16.7; 11.1$	[248]
CsSbF_3Cl	1.99	$1.96 \times 2; 2.94 \times 2$ (Cl)	0.35	87.2; 76.6; 76.1; 87.2	$2.8; 13.4; 13.9; 2.8$	[249]
RbSbF_3Br	1.90	$1.89; 1.95; 3.08. 3.09$ (Br)		82.5; 80.8; 77.5; 77.9	$7.5; 9.1; 12.5; 12.1$	[5]
$\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$	$1.93; 3.04$ (O)	$1.93; \text{(O)}; 2.14; 2.25; 2.71$		85.8; 87.5; 84.2; 85.2	$4.2; 2.5; 5.8; 4.8$	[273]
$\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$	1.90	$1.95; \text{(O)}; 2.50; 2.14; 2.17$		85.3; 72.7; 78.0; 83.0	$4.7; 17.3; 12; 7$	[290]
$\text{RbSb}_2\text{F}_5\text{O}_4$	1.93;	$1.97; 2.01; 2.72; 2.78; \text{(O)}; 2.51. 2.81$	0.28	84.4; 83.5; 88.8; 78.5; 78.8	$5.6; 6.5; 1.2; 11.5; 11.2$	[270]
Sb(I)						

Продолжение таблицы 13

1		2	3	4	5	6	7
Cs ₂ SbF ₄ (C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O	Sb(1)	1.92	1.98; (O): 2.22; 2.37; 2.50; 2.72	0.28	84.6; 91.0; 76.0; 78.3; 83.2	5.4; -1.0; 14; 11.7; 6.8	[271]
	Sb(2)	1.92	1.97; (O): 2.21; 2.36; 2.42; 2.61	0.35	85.0; 77.8; 77.7; 76.9; 75.2	5; 12.2; 12.3; 7.6; 8.3	
Na ₂ SbF ₃ SO ₄		1.95; 2.97	1.95 × 2; 2.48 × 2 (O)		84.7 × 2; 71.9 × 2	5.3 × 2; 18.1 × 2	[5]
(NH ₄) ₂ SbF ₃ SO ₄		1.95; 2.60 (O)	1.96; 1.95; (O): 2.60. 2.75		76.3; 86.0; 84.9; 87.0	13.7; 4; 5.1; 3	[5]
K ₂ SbF ₂ Cl ₃		1.94; 3.29(Cl)	1.90; (Cl): 2.56; 2.65; 2.88		83.7; 83.4; 75.2; 80.2	6.3; 6.6; 14.8; 9.8	[242]
Rb ₂ SbF ₂ Cl ₃	Sb(1)	1.90; 3.07(Cl)	1.96; 1.99; (Cl): 2.87. 2.03		86.4; 88.3; 82.7; 84.9	3.6; 1.7; 7.3; 5.1	
	Sb(2)	2.61 · 2 (Cl)	2.65 × 4 (Cl)		89.8; 90.4; 90.2; 89.7	0.2; -0.4; -0.2; 0.7	
(NH ₄) ₂ SbF ₂ Cl ₃	Sb(1)	1.94; 3.12 (Cl)	1.95; (Cl): 2.53; 2.70; 2.94		83.8; 87.0; 79.6; 78.6	6.2; 3; 10.4; 11.4	[5]
	Sb(2)	1.92; 3.33(Cl)	1.94; (Cl): 2.57; 2.65; 2.91		80.8; 79.5; 84.5; 89.9	9.2; 10.5; 5.5; 0.1	
K ₄ Sb ₃ F ₇ Cl ₆	Sb(2)	1.94;	(Cl): 2.54; 2.55; 2.67; 2.74		82.9; 81.6; 83.4; 77.7	7.1; 8.4; 6.6; 12.3	[243]
Rb ₂ SbF ₃ (NO ₃) ₂	Sb(1)	1.91	1.92; 1.94; 2.55. 2.69 (O)		86.1; 67.7; 69; 87.5		[5]
	Sb(2)	1.92; 2.75(O)	1.93; 1.94; 2.64. 2.69 (O)		68.9; 84.2; 86.8; 66.9	21.1; 5.8; 3.2; 23.1	

Окончание таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7
C ₈ Sb ₂ F ₆ (NO ₃) ₃	1.94; 2.71(O)	1.95; 1.96; 2.65. 2.74 (O)		84.1; 88.5; 83; 82.9	5.9; 1.5; 7.0; 7.1	[5]
	Sb(1)	1.93; 2.90	1.93; 1.96; 2.48. 2.54 (O)	86.3; 84.0; 79.3; 73.6	3.7; 6.0; 10.7; 16.4	
	Sb(2)	1.90; 2.90	1.95; 1.97; 2.45. 2.70 (O)	84.9; 88.8; 78.9; 77.5	5.1; 1.2; 11.1; 12.5	
	Sb(3)	1.91; 2.81	1.96 × 2; 2.52. 2.58 (O)	84.9; 85.6; 81.1; 73.4	5.1; 4.4; 8.9; 16.6	[275]
	Sb(4)	1.96; 2.58(O)	1.96 × 2; 2.58 × 2 (O)	82.5; 83.5; 79.7; 80.7	7.5; 6.5; 10.3; 9.7	
	Sb(5)	1.96; 2.63(O)	1.96 × 2; 2.63 × 2 (O)	83.4; 84.6; 77.3; 78.7	6.6; 5.4; 12.7; 11.3	
Sb(6)	1.95; 2.69(O)	1.95 × 2; 2.69 × 2 (O)	78.7; 79.5; 75.9; 76.2	11.3; 10.5 14.1; 3.8		
(NH ₄)Sb ₄ (C ₂ O ₄) ₃ ·2H ₂ O	1.92	2.06; (O); 2.24; 2.30; 2.37; 2.44	0.33	79.5; 85.8; 81; 83.4; 77.9	10.5; 4.2; 9; 6.6; 12.1	[272]
(NH ₄) ₃ SbF ₃ (NO ₃) ₃	1.98; 2.55(O)	1.95; 1.97; 2.60 и 2.90 (O)		81.5; 81.8; 84.9; 78.4	8.5; 8.2; 5.1; 11.6	[5]

Примечание. *Δγ – смещение атома Sb из экваториальной плоскости в сторону условия локализованной E-пары.

**Δω – отклонение угла F_{атм}-SbF(Y)_{мог} от 90°.

Рентгенографические характеристики галогенидосодержащих комплексных соединений сурьмы(III) и висмута(III)

Соединение	Сингония	Простр. группа	Параметры элементарной ячейки				Z	Плотность, г/см ³		Лит. источники
			a, Å	b, Å	c, Å	Угол, град		$\rho_{\text{эмп.}}$	$\rho_{\text{выч.}}$	
K ₂ SbCl ₅	Монокл.	P2 ₁ /c	8.87	12.46	8.93	110.5	4			[5]
a-Cs ₃ Sb ₂ Cl ₉	Тригон.	P321	7.63		9.34		1			
Rb ₃ Sb ₂ Br ₉	Тригон.	P3ml	7.85		9.61		1	3.92	3.95	
Cs ₃ Sb ₂ Br ₉	Тригон.	P3ml	7.91		9.69		1	4.27	4.30	[319]
Rb ₃ Sb ₂ I ₉	Ромбич.	Pb	14.48	25.22	8.18	125.4	4	4.43	4.48	
Cs ₃ Sb ₂ I ₉	Гексагон.	P6 ₃ /mc	8.34		20.94		2	4.67	4.69	
KBiCl ₂ SO ₄	Ромбич.	P2 ₂ 2 ₂ -1 ₁	15.32	7.28	6.36		4			[316]
Rb ₃ Bi ₂ Cl ₅ (SO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Монокл.	P2 ₁	6.30	7.33	21.07	95.3	2			[317]
K ₃ BiF ₉	Тригон.	R32	6.54		19.33		3		3.79	[315]
KBiCl ₃ NO ₃	Монокл.	P2 ₁ /b	9.20	9.49	8.68	103.8	4			[318]

Таблица 15

Фторидные комплексные соединения сурьмы(III), полученные из водного раствора, и обнаруженные в них фазовые переходы

Отношение F : Sb	Соединение, ссылка литературы	Фазовый переход (ФП)	
		Исследованный диапазон температур, К	Тип перехода
1	2 SbF ₃ [16, 375]	3	4
3	SbF ₃ [16, 375]	77–430	ФП второго рода, пьезоэлектрик
3.25	MSb ₄ F ₁₃ (M = K, Rb, Cs, NH ₄ ⁺ , Tl) [12, 33, 149, 159, 174, 175]	77–465	ФП второго рода и появление пьезоэлектрической фазы. Суперионный
3.33	MSb ₃ F ₁₀ (M = Tl, NH ₄) [12, 33, 159, 174, 175]	>400	Суперионный
3.50	MSb ₄ F ₇ (M = K, Rb, Cs, NH ₄ ⁺ , Tl, Ser) [12, 33, 102, 122, 124, 145, 159, 173, 174, 194]	77–480	*Суперионный
	Cs _{1-x} M' _x Sb ₂ F ₇ (M' = K, NH ₄), K _{0.4} Rb _{0.6} Sb ₂ F ₇ [124, 228, 229, 230]		Суперионный (463–483)
3.66	M ₂ Sb ₃ F ₁₁ (M = K, NH ₄) [12, 159]	120–480	Суперионный (418 для NH ₄ ⁺)
3.75	M ₃ Sb ₄ F ₁₅ (M = K, Cs, NH ₄) [12, 159]; CsRb ₂ Sb ₄ F ₁₅ [233]		*Суперионный
4	MSbF (M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH ₄ ⁺ , CN, H ₄ ⁺ , Gly, Val) [12, 33, [97, 121, 127, 139, 145, 159, 174, 188, 194]	77–510	*Структурный; суперионный

Окончание таблицы 15

1	2	3	4
4	$K_{1-x}M_xSbF_4$ (M = Cs, NH ₄) [224, 225]; $K_{0.3}M_{0.7}SbF_4$ (M = Rb, NH ₄) [227, 228]; $K_{0.05}Rb_{0.35}SbF_4$, (NH ₄) _{0.4} Rb _{0.6} SbF ₄ [226]	120–480	*Суперионный при > 400
5	M_2SbF_5 (M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH ₄ , CN, H ₃ O) [12, 33, 96, 103, 115–117, 126, 128, 129]	77–758	*Структурный, суперионный.
	$K_2SbF_5 \cdot 1,5H_2O$ и NaMSbF ₅ ·1,5H ₂ O (M= K, Rb) [12, 110, 215, 219, 220, 221]	150–450	Порядок-беспорядок; ФП 2 рода для NaMSbF ₅ ·1,5H ₂ O при 160–180 К

*Температура и тип ФП зависят от катиона.

Таблица 16

Составы комплексных гетеролигандных фторсодержащих соединений сурьмы(III)

L*: Sb	Тип соединения	F : Sb	Состав соединения	$\Delta R_{1}^{**}, \text{ \AA}$	Лит. источники
1	2	3	4	5	6
3	$SbF_{3-x}Y_x$	1	SbOF	1.15	[5, 22]
			$SbFY_2 \cdot 2H_2O$ (Y = SeO ₃ , C ₂ O ₄ , SO ₃ F)	0.44	[33, 236, 237]
	$Sb_3F_{5-x}Y_x$ $Sb_2F_{6-x}Y_x$	1.66 2	SbF(OH)(HSO ₄) Sb ₃ O ₂ F ₅ Sb ₂ F ₄ [CO(NH ₂) ₂] ₂	0.30 0.50	[236] [25, 27, 28] [41, 42]

Продолжение таблицы 16

1	2	3	4	5	6
3	SbF ₃ nL (n = 1, 2, 3)	3	(SbF ₃) ₂ DMSO(Gly)		[35, 36, 53, 64]
			SbF ₃ DMSO (DMF, Gly, Ac)		
			SbF ₃ (DMSO) ₂ (Nic)		
3.42	M ₃ Sb ₇ F _{24-x} Y _x	0.71	(NH ₄) ₃ Sb ₇ F ₅ I ₃ O		[35, 52]
3.50	MSb ₂ F _{7-x} Y _x	2	MSb ₂ F ₄ OY (M = Na, Y = SCN; M = K, Rb, Cs; Y = Cl, Br, I)		[91, 240, 255, 256]
		2.5	RbSb ₂ F ₃ C ₂ O ₄	0.33	[270]
		3.5	Cs ₂ Sb ₄ F ₁₀ O(SCN) ₂ KSb ₂ F ₇ nKNO ₃ (n = 2; 3)	0.41	[91] [5, 247]
3.66	M ₂ Sb ₃ F _{11-x} Y _x	3	Rb ₂ Sb ₃ F ₉ SeO ₄ (C ₂ O ₄)		[287, 269, 270]
3.75	M ₃ Sb ₄ F _{15-x} Y _x	3	K ₃ Sb ₄ F ₁₂ (SCN) ₃		[91]
		1	MSbFPO ₄ nH ₂ O (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , CN ₃ H ₆)		[292, 293]
4	MSbF _{4-x} Y _x	2	MSbF ₂ Y ₂ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , CN ₃ H ₆ ; Y = SO ₄ , SeO ₄ , C ₂ O ₄ , C ₆ H ₅ O ₇ , HPO ₄)		[239, 273, 269, 276, 287, 288, 289, 290]
			M ₂ Sb ₃ F ₄ (C ₂ O ₄) ₂ nH ₂ O (n = 0.5; 1; M = Rb, Cs, NH ₄ , CN ₃ H ₆)		[271]
			MSbF ₃ Y (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , CN ₃ H ₆ , CN ₄ H ₇ ; Y = Cl, Br, NO ₃ , SCN, H ₂ PO ₄)	1.10	[5, 248, 248, 253, 259, 293]
3	M ₂ Sb ₂ F ₆ Y ₂ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ ; Y = SO ₄ , SeO ₄ , C ₂ O ₄ , HPO ₄)	3	M ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄ H ₂ O (M = Rb, Cs, NH ₄)		[270,]
					0.37

Окончание таблицы 16

1	2	3	4	5	6
4.33	$M_4Sb_3F_{13-x}Y_x$	2.3	$K_3Sb_3F_7Cl_6$	0.74	[243]
4.5	$M_3Sb_2F_{9-x}Y_x$	3	$Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$	0.80	[5, 247]
			$Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$	0.80	
			$M_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot M_3SbCl_6$ (M = Rb, Cs)	1.17	
5	$M_2SbF_{5-x}Y_x$	2	$M_6Sb_4F_{12}(SO_3)_3$ (M = Rb, Cs, NH_4)	0.81	[277]
			$M_2SbF_2Cl_3$ (M = K, Rb, Cs, NH_4)	1.32	[5, 242, 247]
			$M_4Sb_2F_4(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ (M = K, Rb, NH_4)	0.75	[272]
			$K_2SbF_3(NO_3)_2 \cdot KNO_3$		[260]
			$M_2SbF_3XO_4$ (M = Na, K, NH_4 , CN_4H_6 , CN_4H_8 ; X = S, Se)	0.92	[5, 247, 276, 286, 287]
6	$M_3SbF_6Y_x$	3	$K_3SbF_4(NO_3)_2$		[5, 247, 261]
			$M_3SbF_3(NO_3)_3$ (M = Rb, NH_4)	0.80	
6.5	$M_3SbF_{13-x}Y_x$	3.5	$(NH_4)_7Sb_3F_{11}(SeO_4)_3$		[287]

Примечание. *L – лиганды в гетеролигандном комплексном соединении (F + Y), где Y – ацидолиганд.

**Величина ΔR_1 (Å) – разность между расстоянием комплексообразователем (Sb) и лигандом (F и другие ацидолиганды) в правильном полиэдре и с кратчайшим расстоянием в данном соединении.

Таблица 17

Изоструктурные ряды галогенидосодержащих комплексных соединений сурьмы(III) и висмута(III)

№	Изоструктурный ряд соединений	Лит. источники
1	MSb_4F_{13} (M = K, Rb, Cs, NH_4 , Tl)	[112, 301, 302]
2	MSb_3F_{10} (M = Rb, NH_4 , Tl)	[140]
3	MSb_2F_7 (M = Rb, NH_4)	141
4	$Cs_3Sb_4F_{15}$ и $CsRb_2Sb_4F_{15}$	[151, 231]
5	M_2SbF_5 (M = K, Rb, Cs, NH_4 , Tl) и $M_xM'_{2-x}SbF_5$ (M, M' = K, Rb, Cs, NH_4)	[5, 219, 220]
6	$NaM'SbF_5 \cdot 1.5H_2O$ (M = K, Rb) и $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$	[110, 219, 221]
7	$NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ (M = K, Rb) и $K_2SbF_5 \cdot 1.5H_2O$	[110]
8	$MSbF_3Cl$ (M = K, Rb, NH_4)	[248]
9	$M_2SbF_2Cl_3$ или $M_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot M_3SbCl_6$ (M = Rb, Cs)	[5, 247, 246]
10	MSb_2OF_4X (M = K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I)	[138, 240]
11	$M_2Sb_2F_6X$ (M = Rb, NH_4 ; X = SO_4 , SeO_4)	[287]
12	$M_2Sb_2F_6SO_4 \cdot H_2O$ (M = Rb, Cs, NH_4)	[275]
13	$Na_2SbF_3XO_4$ (X = S, Se)	[287]
14	$M_6Sb_4F_{12}(SO_4)_3$ (M = Rb, Cs, NH_4)	[277]
15	$K_2Sb_2F_6C_2O_4$ и $Rb_2Sb_2F_6C_2O_4$	[270]
16	$MSbF_2(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ (M = K, Rb, NH_4).	[289]
17	$MSbCl_4$ (M = Rb, NH_4)	[389]
18	$(CH_3NH_3)_3Sb(Bi)_2Cl_9$	[343, 345, 349]
19	$M_3Sb_2Br_9$ (M = K, Rb, Cs)	[319]
20	$M_3Sb_2I_9$ (M = Rb, NH_4) и $Rb_3Bi_2I_9$	[319]
21	$MBiCl_2SO_4$ (M = K, Rb, NH_4)	[316]
22	$M_3Bi_2Cl_3(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (M = K, Rb)	[317]

Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ комплексных соединений фторида и оксофторидов сурьмы(III) с нейтральными лигандами

Соединение	Т, К	Частота ЯКР, МГц						η , %	e^2qQ , МГц		Лит. источники
		^{121}Sb		^{123}Sb		^{121}Sb	^{123}Sb				
		1/2-3/2	3/2-5/2	1/2-3/2	3/2-5/2	5/2-7/2	7/2				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
SbF_3	77	80.67	160.90	49.17	97.64	146.59	4.3	536.7	684.2	[3, 14, 15, 16, 374, 375]	
	298	79.30	158.04	48.31	95.56	143.52	5.2	527.1	669.9		
$\alpha\text{-Sb}_3\text{O}_5$	77	Sb_1	75.53	149.91	46.63	90.70	136.62	7.7	499.5	636.7	[138]
		Sb_2	76.80	143.31	55.15	90.45	138.66	23.8	483.0	650.7	
		Sb_3	80.38	138.57	49.62	67.93	106.00	36.0	517.1	659.2	
		Sb_4	87.28	150.18	64.90	88.76	138.33	36.7	591.6	754.2	
$(\text{SbF}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	77	Sb_1	83.83	165.88	51.64	99.86	150.34	9.1	553.9	702.2	
		Sb_2	84.53	166.60	52.84	100.92	152.15	10.7	556.6	710.8	
$\text{SbF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ или $\text{SbF}_3 \cdot (\text{dmso})$	77	78.30	155.15	48.84	94.83	142.72	8.5	517.9	666.5	[35]	
$\text{SbF}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ или $\text{SbF}_3 \cdot 2(\text{dmso})$	77	Сигналы не регистрируются									
$\text{SbF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ или $\text{SbF}_3 \cdot (\text{dmf})$	77	82.18	163.83	50.55	99.36	149.20	6.5	545.9	696.9	[36]	
	298	80.23	159.66	49.22	96.88	145.58	6.2	532.6	679.6		
$\text{SbF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ или $\text{SbF}_3 \cdot (\text{Nic})_2$	77	76.97	153.81	46.92	93.59	140.42	2.5	512.8	655.4	[51, 53]	

Окончание таблицы 18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SbF ₃ ·(CH ₃ CONH ₂) или SbF ₃ ·(Ac)	77	81.64	159.64	51.59	96.24	145.48	13.3	534.0	680.1	[33]
	Sb ₂ F ₄ O[CO(NH ₂) ₂] ₂ или Sb ₂ F ₄ O(ur) ₂	77	93.63	181.65	60.00	109.34	165.70	15.5	608.4	775.3
295		94.63	173.65	65.02	102.31	157.52	26.7	586.9	740.4	
		91.79	176.82	59.53	106.16	161.27	17.4	592.6	754.9	
	92.51	168.30	64.84	99.97	154.10	28.1	569.6	725.3		
SbFO·(NH ₃ CH ₂ COO) или SbFO·(Gly)	77	Сигналы не регистрируются								
2SbF ₃ ·(NH ₃ CH ₂ COO) или 2SbF ₃ ·(Gly)	77	76.63	151.07	47.94	91.64	138.15	10.6	504.7	645.4	[53]
		81.96	162.94	50.29	98.69	148.35	6.8	543.6	692.6	
SbF ₃ ·(NH ₃ CH ₂ COO) или SbF ₃ ·(Gly)	77	75.73	145.80	49.54	88.35	134.22	17.4	488.9	628.3	

Таблица 19

Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с однородными и смешанными катионами щелочных металлов, галлия, аммония и органических оснований

Соединение	Т, К	Частота ЯКР, МГц						η , %	e ² Qq, МГц		Температура задухания сигнала (Т*), К	Лит. источники
		^{121}Sb		^{123}Sb		^{121}Sb	^{123}Sb					
		1/2-3/2	3/2-5/2	1/2-3/2	3/2-5/2							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
SbF ₃	77	80.67	160.90	49.17	97.64	146.59	4.3	536.7	684.2	350	[375]	
	298	79.30	158.04	48.31	95.56	143.52	5.2	527.1	669.9			
LiSbF ₄	77	78.76	155.55	48.86	93.90	141.47	9.9	519.5	660.8		[53]	
	298	73.91	147.82	44.66	89.80	134.70	0	492.7	627.0			
NaSb ₃ F ₁₀	77	80.31	160.30	48.92	97.32	146.05	3.5	534.7	681.7		[14, 33]	
	NaSb ₂ F ₇ ·H ₂ O	77	79.45	157.63	48.95	95.39	143.49	7.9	526.1			670.1
83.91			166.90	51.35	100.91	151.66	6.5	556.8	708.1			
NaSbF ₄	77	78.81	144.50	54.75	86.05	130.78	26.8	488.5	622.8	300	[14, 33, 99]	
Na ₂ SbF ₅	77	64.37	123.89	41.78	74.48	113.16	17.5	415.5	529.6	340	[14, 33, 98]	
KSb ₉ F ₁₃	77	81.49	160.40	50.98	97.02	146.34	11.1	535.1	683.8		[33]	
	KSb ₂ F ₇	77	79.99	158.50	49.48	95.90	144.32	8.7	529.1			671.1
83.14			165.0	51.16	100.08	150.51	7.3	550.8	702.6	289	[14, 33, 138]	
KSbF ₄	77	73.25	139.21	48.69	83.33	127.33	20.7	467.8	596.2	418	[14, 33, 99]	
		78.29	154.30	48.90	93.58	141.05	10.7	517.0	659.0			

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
K ₂ SbF ₄	Sb ₃	78.85	150.65	51.73	90.47	137.81	19.4	505.4	644.4	418	[14, 33, 99]
	Sb ₄	82.76	165.10	50.44	100.09	150.27	4.4	550.0	701.3		
	Sb ₁	н/д**		47.41	83.63	127.19	18.3	467.2	595.6		
	Sb ₂	289		47.76	92.60	139.38	8.7	510.6	650.9		
K ₂ SbF ₅	77	69.96	138.50	43.26	83.84	126.22	8.8	462.8	589.4	394	[14, 33, 126]
NaK ₂ SbF ₅ · 1.5H ₂ O	77	63.84	127.31	38.96	77.22	115.96	4.7	425.5	541.2	246	[215]
RbSb ₄ F ₁₃	77	82.35	161.74	51.57	97.75	147.79	11.7	540.8	689.1	290	[33, 138]
RbSb ₂ F ₇	Sb ₁	79.90	157.50	49.68	95.54	143.97	9.8	526.1	672.5		[14, 33]
	Sb ₂	82.37	163.20	50.95	98.88	148.77	8.6	544.8	694.9		
RbSbF ₄	77	80.71	159.90	49.94	96.75	145.62	8.8	533.9	680.2	220	
Rb ₂ SbF ₅	77	71.71	142.57	44.07	86.48	130.02	6.8	475.7	606.9	363	[14, 33, 98]
NaRbSbF ₅ · 1.5H ₂ O	77	61.33	121.88	37.76	74.02	111.28	7.0	406.7	519.5	252	[215]
NaRbSbF ₅	77	64.51	123.22	42.46	74.06	112.79	19.2	413.7	528.3	90–110	[215]
K _{1/2} Rb _{0/25} SbF ₅	77	70.16	139.85	42.78	84.62	127.08	5.1	466.4	594.5		
K _{0/25} Rb _{1/75} SbF ₅	77	70.71	140.76	43.67	86.06	129.30	6.0	469.5	598.5		
Rb _{1/8} (NH ₄) _{0/20} SbF ₅	77	77.47	142.31	43.60	85.97	129.16	5.9	474.5	602.9		
Rb _{1/6} Cs _{0/4} SbF ₅	77	71.14	141.88	43.07	85.33	128.12	4.7	473.1	598.0		[14, 33]
CsSb ₄ F ₁₃	Sb ₁	79.47	155.1	50.44	93.55	141.53	13.8	519.0	661.6		
	Sb ₂	83.12	163.1	52.26	98.50	148.80	12.2	545.3	695.2		
CsSb ₂ F ₇	77	79.42	154.9	50.44	93.56	141.55	13.8	518.5	661.8	322	

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CsSbF ₄	Sb ₁	76.38	152.4*	46.60	92.48	138.86	4.3	508.4	648.1	170	[14, 33]
	Sb ₂	79.02	156.8*	48.70	95.02	142.70	7.7	523.3	667.1		
Cs ₂ SbF ₅	77	70.18	139.63	43.07	84.64	127.20	6.5	465.8	593.9	305	[14, 33, 98]
NaCs ₃ Sb ₄ F ₁₆ ·H ₂ O	Sb ₁	71.40	142.58	43.50	86.58	129.94	3.4	472.8	606.4	295	[216]
	Sb ₂	75.92	151.48	46.34	91.97	138.07	4.3	505.1	644.4		
	Sb ₃	78.04	155.94	47.49	94.71	142.11	2.6	519.9	663.2		
	Sb ₄	81.38	162.51	49.41	98.33	147.50	3.4	541.8	688.7		
TlSb ₂ F ₇	Sb ₁	81.09	160.91	48.65	94.91	142.76	7.8	537.0	666.6	345	[100, 138]
	Sb ₂	76.88	152.20	47.65	92.28	138.92	8.9	508.1	648.8		
	Sb ₃	78.23	151.04	50.39	90.61	137.52	16.7	506.3	643.5		
	Sb ₄	83.76	165.80	52.33	101.40	152.64	8.8	553.6	712.8		
TlSb ₂ F ₇	Sb ₅	76.31	151.91	46.71	92.04	138.29	6.0	506.7	645.6	345	[100, 138]
	Sb ₆	79.32	156.37	50.71	96.92	146.12	10.6	522.4	682.6		
TlSbF ₄	77	73.74	144.57	46.48	87.36	131.94	12.5	483.4	616.7	406	[100, 138]
	298	70.10	137.12	44.22	82.56	124.85	13.2	458.7	583.4		
Tl ₂ SbF ₅	77	66.43	132.61	40.57	80.66	121.07	3.8	442.1	565.0	334	[33, 151]
	Sb ₁	75.93	149.80	47.47	90.97	137.12	10.3	500.4	640.4	369	
NH ₄ Sb ₄ F ₁₃	Sb ₂	81.01	160.70	49.89	97.26	146.32	7.9	536.4	683.2		

Продолжение таблицы 19

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
NH ₄ Sb ₂ F ₇	Sb ₁	77	79.93	159.1	48.97	96.53	145.02	5.9	530.8	677.0		[14, 33]	
	Sb ₂		80.94	161.3	49.63	97.65	146.67	6.3	538.0	684.9			
NH ₄ SbF ₄	Sb ₁	77	75.28	148.9	46.61	90.17	135.65	9.0	497.3	633.9	278	[14, 33, 99]	
	Sb ₂		80.01	158.9	48.98	96.43	144.92	6.2	530.3	676.4			
	Sb ₁		н/д**	45.44	86.43	130.38	11.2	477.8	609.1	278			[14, 33, 99]
	Sb ₂			48.24	92.17	139.01	11.0	509.0	648.9				
(NH ₄) ₂ SbF ₅		77	73.08	144.85	45.12	87.96	131.97	8.4	483.5	616.2	276	[14, 33, 155]	
CN ₃ H ₆ Sb ₂ F ₇	Sb ₁	77	72.44	143.49	44.95	87.04	131.03	8.9	478.8	612.0	290	[33, 138]	
	Sb ₂		80.01	158.98	49.33	96.62	145.26	7.1	530.5	678.3			
CN ₃ H ₆ SbF ₄		77	н/д**		53.27	87.93	134.69	23.3	493.4	632.1	370	[99]	
		288			50.96	82.80	127.05	24.5	467.7	596.4			
(CN ₃ H ₆) ₂ SbF ₅		77	79.56	158.81	48.45	96.28	144.55	3.9	529.5	674.6	270	[98]	
(CN ₄ H ₇)Sb ₂ F ₇	Sb ₁	77	79.50	158.48	48.84	96.67	145.17	5.0	528.5	677.6			
(CN ₄ H ₇)SbF ₄	Sb ₂		82.54	164.10	50.98	100.03	150.37	6.8	547.5	702.0	[36]		
	Sb ₁	76.83	151.80	47.93	92.41	139.18	9.5	507.2	650.1				
(CN ₄ H ₇) ₂ SbF ₅	Sb ₂	77	77.18	150.12	49.09	90.64	137.18	14.3	503.4	641.4		[53]	
	Sb ₁		65.78	128.86	41.47	77.73	117.45	12.8	430.9	548.9			
Et ₂ NH ₂ Sb ₂ F ₇	Sb ₂	77	73.18	114.06	45.66	86.84	130.99	11.2	481.3	612.0		[53]	
	Sb ₁		78.04	155.07	48.18	94.27	141.70	7.3	517.4	661.8			
	Sb ₂		84.98	168.53	52.40	101.98	153.43	8.1	562.5	716.5			

Окончание таблицы 19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Et ₂ NH ₂ SbF ₄	Sb ₁	77,53	149,70	50,66	91,09	138,26	16,7	501,8	647,0			
	Sb ₂		77,84	153,73	48,66	93,92	141,50	9,9	660,9			
(Et ₂ NH ₂) ₂ SbF ₅		77	75,87	150,70	47,14	92,23	138,68	7,3	502,9		[53]	
Pr ₂ NH ₃ SbF ₄		77	79,82	157,48	49,64	95,11	143,34	10,3	526,1			
(Pr ₂ NH ₃) ₂ SbF ₅		77	76,56	153,12	46,40	92,81	139,21	0	510,4			
(Bu ₄ N)Sb ₂ F ₇		77	Сигналы не регистрируются									
(Bu ₄ N)SbF ₄		77	70,79	137,09	45,34	82,15	124,57	16,0	459,3			
A ₁ HSbF ₂ F ₇	Sb ₁		76,20	151,93	46,55	92,17	138,41	4,9	506,7			
	Sb ₂	77	83,44	165,44	51,46	100,10	150,61	8,2	552,2	703,4		
A ₁ HSbF ₄		77	78,24	154,48	48,66	93,47	140,83	10,0	516,0	657,8	[182]	
A _{III} H SbF ₄		77	79,16	156,18	49,32	94,49	142,41	10,3	521,7	665,3		
A _{IV} H SbF ₄		77	72,74	140,17	47,15	84,27	127,98	17,2	470,0	559,1		
NiSb ₂ F ₇	Sb ₁	77	н/д**									
	Sb ₂		76,23	151,50	47,08	92,27	138,71	7,0	505,5	647,7		
(BipyH)Sb ₂ F ₇	Sb ₁	77	81,11	160,50	50,59	97,88	147,28	9,1	535,9	687,8		
	Sb ₂		84,19	165,21	53,98	101,10	153,55	12,2	552,3	717,8		
(GlyH)SbF ₄		77	79,43	151,99	51,97	91,14	138,71	18,8	510,2	649,5	[53, 190]	
(AlaH)SbF ₄	Sb ₁	77	80,19	160,27	48,77	97,32	146,01	2,3	534,3	681,4		
	Sb ₂		79,57	159,02	48,44	96,64	145,00	2,4	530,1	676,7		

Примечание. T*, K – температура затухания сигнала при нагревании образца от 77 К.

**Нет данных для ¹²¹Sb.

Таблица 20

Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ галогенидных комплексных соединений сурьмы(Ш)

Соединение	Т, К	Частота ЯКР, МГц						η , %	e ⁻ Од, МГц		Лит. источники
		^{121}Sb			^{123}Sb				^{121}Sb	^{123}Sb	
		1/2-3/2	3/2-5/2	1/2-3/2	3/2-5/2	5/2-7/2					
SbCl_3	77	59.72	н/д	39.12	68.64	н/д	18.8	383.6	488.8	[374, 395]	
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	77	14.64	29.27	8.85	17.75	26.65	4.1	97.5	124.1	[14, 395]	
	293	15.93	30.34	н/д	н/д	н/д	2.8	101.3	129.2*		
K_2SbCl_5	77	42.32	84.61	25.74	51.32	77.04	2.9	281.9	359.4	[14, 395]	
SbBr_3	77	49.35	95.00	32.03	57.10	86.76	17.4	318.6	406.1	[395]	
$\text{K}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	77	15.49	30.82	9.49*	18.65	28.04	6.6	102.8	130.8	[254]	
		н/д	25.16	н/д	н/д	н/д					
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	77	10.30	20.62	6.22	12.45	18.68	0.8	68.7	87.1	[257, 395]	
	300	н/д	н/д	6.49*	12.96	19.44	2.3	71.2*	90.7		
SbI_3	77	12.7	25.40	н/д	15.40	23.10	0.3	84.7	107.8	[395]	
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	77	8.63	17.26	5.24	10.48	15.72	0	57.5	73.3	[100, 395]	
$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	77	9.38	16.63	6.77	9.84	15.27	32.1	56.5	72.0	[100]	
		8.09	16.13	4.93	9.78	14.68	4.4	53.8	68.5		

*Расчитанные значения.

Таблица 21

Параметры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ гетеролигандных фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) с однородными катионами

Соединение	Т, К	Частота ЯКР, МГц						η, %	e ² Qq, МГц		Т*, К	Лит. источники
		^{121}Sb		^{123}Sb		^{121}Sb	^{123}Sb					
		1/2- 3/2	3/2-5/2	1/2- 3/2	3/2- 5/2				5/2- 7/2			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
SbF ₃	77	80.67	169.96	49.17	97.64	146.59	4.3	536.7	684.2	350	[375]	
	298	79.30	158.04	48.31	95.56	143.52	5.2	527.1	669.9			
Хлорфторидные соединения Sb(III)												
NaSbF ₃ ·H ₂ O	77	73.16	143.5	46.13	86.56	130.78	12.7	479.5	611.2	310	[14, 244, 245]	
KSbF ₃ Cl	77	79.78	158.9	49.15	95.92	144.22	7.5	530.1	674.1	383		
RbSbF ₃ Cl	77	80.41	159.5	49.27	97.00	145.90	7.9	533.8	679.2			
CsSbF ₃ Cl	77	75.18	150.4	45.77	91.22	136.90	2.8	501.2	638.9	335		
NH ₄ SbF ₃ Cl	77	78.03	155.7	47.57	94.46	141.80	4.0	519.3	661.9	395		
(CN ₃ H ₇)SbF ₃ Cl	77	73.51	141.47	47.98	85.46	129.84	17.5	474.4	607.8			
(CN ₄ H ₁)SbF ₃ Cl	77	79.65	154.41	51.48	93.62	141.92	15.7	517.2	663.9		[36]	
Rb ₂ SbF ₂ Cl ₃	Sb ₁	68.33	136.57	41.47	82.83	124.15	2.0	454.9	579.7		[33, 241, 246]	
	Sb ₂	Сигналы не регистрируются										
Cs ₂ SbF ₂ Cl ₃	Sb ₁	68.01	135.97	41.40	82.47	123.81	2.0	453.3	577.7			
	Sb ₂	Сигналы не регистрируются										

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(NH ₄) ₂ SbF ₂ Cl ₃	Sb ₁	53.39	92.04	39.72	54.40	84.88	36.0	314.3	404.2	335	[33, 241, 246]
	Sb ₂	56.32	98.82	41.02	58.41	90.82	33.5	336.5	428.5		
	Sb ₁	51.87	97.99	н/д			21.5	329.6	420.1*		
	Sb ₂	50.95	96.89	н/д			20.12	325.6	415.1*		
RbSb ₂ F ₄ ClO		Сигналы не регистрируются									
CsSb ₂ F ₄ ClO		Сигналы не регистрируются									
RbSb ₂ ClF ₆ **	77	Механическая смесь RbSb ₂ F ₄ ClO + RbSb ₂ F ₇									
CsSb ₂ ClF ₆ **		Механическая смесь CsSb ₂ F ₄ ClO + CsSb ₂ F ₇									
SbCl ₃	77	59.23	113.23	38.61	67.52	102.79	19.0	380.0	481.4		[33, 374]
Бромфторидные соединения Sb(III)											
NaSbF ₃ Br·H ₂ O	77	68.78	134.39	43.52	81.16	122.68	13.4	449.7	573.4	334	
	334		н/д	41.0	78.71	118.80	11.8	435.5*	555.1		
KSbF ₃ Br	77	Сигналы не регистрируются									
RbSbF ₃ Br	77	77.15	142.94	52.94	85.26	130.97	25.1	482.3	615.0		[14, 257]
	77	76.46	146.55	49.88	88.06	133.94	18.4	491.8	627.2	334	
CsSbF ₃ Br	310		н/д	48.06	85.70	130.20	17.4	478.0*	609.4		
	77	74.56	148.73	46.64	92.50	138.88	4.5	495.9	648.2	359	
NH ₄ SbF ₃ Br	359		н/д	45.33	90.00	135.10	4.2	494.7*	630.60		
KSb ₂ F ₄ BrO	77	Сигналы не регистрируются									
RbSb ₂ F ₄ BrO	77	Сигналы не регистрируются									
											[33, 258]

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	$C_8Sb_2F_4BrO$	77	Сигналы не регистрируются								[33, 258]	
	$SbBr_3$	77	49.35	95.00	32.03	57.10	86.76	17.4	318.6	406.1	[33, 374]	
Иодофторидные соединения Sb(III)												
	KSb_2F_4IO											
	$RbSb_2F_4IO$	77	Сигналы не регистрируются									[33, 258]
	$CsSb_2F_4IO$											
	$(NH_4)_3Sb_7F_{13}IO_8$											
	SbI_3	77	12.70	25.40	н/д	15.40	23.10	0.3	84.7	107.8	[33, 374]	
Нитратофторидные соединения Sb(III)												
	$NaSbF_3 \cdot NO_3 \cdot H_2O$	77	78.72	155.91	48.72	94.50	142.18	8.6	521.0	664.2		
		268		н/д	46.80	91.44	135.51	7.5	503.7*	642.1	288	
	$(CN_3H_6)SbF_3 \cdot NO_3$	77	80.14	156.18	51.06	94.27	142.66	14.3	522.7	667.1	[43]	
	$K_4Sb_2F_7 \cdot (NO_3)_3$	77	83.40	166.20	50.91	100.82	151.35	4.8	554.4	706.6	[36]	
	$K_3SbF_4 \cdot (NO_3)_2$	77	58.94	117.76	35.82	71.47	107.21	2.3	392.6	500.3		
	$K_3SbF_7 \cdot (NO_3)_2$	77	80.88	160.10	50.05	96.96	145.95	8.8	534.7	681.7		
	$Rb_3SbF_3 \cdot (NO_3)_3$	77	82.15	164.30	49.85	99.69	149.57	2.2	547.2	697.6	[33, 262]	
	$Rb_2SbF_3 \cdot (NO_3)_2$	Sb_1	83.04	165.36	50.74	100.29	150.70	5.7	551.6	703.0		
Sb_2		80.30	160.37	48.86	97.28	145.99	3.3	534.7	681.3			
	$C_8Sb_2F_6 \cdot (NO_3)_3$	77	77.73	155.07	47.39	94.37	141.56	3.9	518.4	660.9		
	$(NH_4)_3SbF_3 \cdot (NO_3)_3$	77	80.82	160.90	49.86	97.05	145.97	7.7	535.2	682.3	[33, 262]	

Продолжение таблицы 21

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Тиоцианофторидные соединения Sb(III)													
NaSb ₂ F ₄ O(SCN)		77	Сигналы не регистрируются										
K ₃ Sb ₄ F ₁₂ (SCN) ₃		77	Спектр полностью не регистрируется, найдено 10 сигналов***										[33, 36, 91]
Cs ₃ Sb ₄ F ₁₀ O(SCN) ₂		77	Сигналы не регистрируются										
CsSbF ₃ (SCN)		Sb ₁	72.90	142.46	46.09	86.08	130.15	13.5	476.6	607.8			
		Sb ₂	76.67	151.98	47.44	92.26	138.82	8.3	507.3	648.2			
CsSbF ₃ (SCN)		77	78.30	156.42	47.61	94.84	142.32	3.0	521.5	664.3			
(NH ₄)SbF ₃ (SCN)		77	80.03	156.70	50.52	94.58	142.91	12.9	524.1	668.1		[33, 36, 91]	
(CH ₃ H ₆)SbF ₃ (SCN)		77	77.33	152.91	47.96	92.50	139.31	9.4	510.6	650.7			
Оксалафторидные соединения Sb(III)													
Na ₂ Sb ₂ F ₆ C ₂ O ₄		77	71.30	140.27	44.49	84.88	127.77	10.9	468.8	597.9			
K ₂ Sb ₂ F ₆ C ₂ O ₄		Sb ₁	76.99	151.86	47.97	91.84	138.43	10.4	507.3	646.7		[262]	
		Sb ₂	78.59	155.20	48.84	93.87	141.42	9.9	518.4	660.6			
		Sb ₃	81.84	163.50	49.75	99.22	148.87	2.6	545.1	694.8			
		Sb ₄	82.18	164.24	49.95	99.67	149.54	2.3	547.5	697.9			
Rb ₂ Sb ₂ F ₆ C ₂ O ₄		Sb ₁	82.82	165.64	50.19	100.54	150.81	0	552.1	703.4			
		Sb ₂	82.15	164.30	49.87	99.75	149.62	0	547.6	698.2		[270]	
		Sb ₃	78.47	156.28	47.97	94.66	142.20	5.7	521.3	663.8			
		Sb ₄	76.33	151.70	46.90	91.91	138.17	7.0	506.1	645.1			
RbSb ₂ F ₆ C ₂ O ₄		77	74.35	140.50	50.01	84.78	129.51	24.4	472.6	607.1		[270]	

Продолжение таблицы 21

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
RbSb ₂ F ₂ O ₄	Sb ₂	77	75.62	150.65	46.20	91.25	137.06	5.5	502.5	639.8		
	Sb ₁	298	72.62	137.58	48.30	82.36	125.72	20.9	462.6	589.4		[270]
	Sb ₂		73.64	146.91	44.86	83.99	133.60	4.4	489.9	623.6		
Na ₃ SbF ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	77	69.08	137.77	42.23	83.58	125.51	4.8	459.4	585.7			[262, 269]
Cs ₃ SbF ₂ (C ₂ O ₄) ₃ H ₂ O	77	63.79	126.67	39.17	76.71	115.32	7.2	422.7	538.6			
RbSbF ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O	77	72.26	143.47	44.51	86.97	130.81	7.5	478.8	610.7			
(CN ₃ H ₃)SbF ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	77	79.44	155.64	50.51	94.17	142.26	12.7	520.5	665.0			[36]
C _s SbF ₂ C ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O	Sb ₁	77		145.72	47.85	87.78	132.82	14.2	487.7	622.6		
	Sb ₂		72.30	142.22	45.04	85.98	129.73	11.4	475.3	606.0		
(NH ₄)SbF ₂ C ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O	77	78.12	155.41	47.85	94.23	141.60	6.3	518.5	660.8			
K ₄ Sb ₂ F ₄ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	77	71.26	141.17	43.94	85.63	128.85	8.6	470.9	600.2			[262, 269]
Rb ₄ Sb ₂ F ₄ (C ₂ O ₄) ₃ ·2H ₂ O	77	77.79	154.20	47.85	93.64	140.89	8.2	515.1	656.7			
(NH ₄) ₂ Sb ₂ F ₄ (C ₂ O ₄) ₃ ·2H ₂ O	77	73.43	144.37	46.04	87.25	131.66	11.6	482.5	615.2			
Сульфатофторидные соединения Sb(III)												
K ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄	Sb ₁	77	80.09	159.1*	49.19	96.36	144.88	7.1	531.0	676.4		
	Sb ₂		80.88	160.9*	49.78	97.93	147.17	6.3	536.9	687.8		
Rb ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄	Sb ₁	77	80.89	161.0*	49.59	97.67	146.75	6.1	535.4	685.9		[279]
	Sb ₂		82.05	163.2*	50.33	98.95	148.71	6.4	544.5	694.6		
(NH ₄) ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄	Sb ₁	77	79.56	158.2*	48.54	96.23	144.66	6.7	527.8	681.3		
	Sb ₂		81.21	160.4*	50.48	97.04	146.26	9.9	535.7	682.4		

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Rb ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄ ·H ₂ O	77	81.54	160.74	51.50	98.46	148.43	10.6	537.0	693.4			
	295	Сигналы не регистрируются										
Cs ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄ ·H ₂ O	77	82.70	165.38	50.10	100.16	150.57	1.0	551.2	701.6		[275]	
	295	80.19	160.32	48.49	97.13	145.72	1.8	534.4	679.4			
(NH ₄) ₂ Sb ₂ F ₆ SO ₄ ·H ₂ O	77	80.55	160.74	48.83	97.59	146.39	1.3	536.3	683.2			
		81.94	163.85	49.73	99.35	149.03	1.2	546.2	695.6			
Na ₂ SbF ₃ SO ₄	295	78.45	157.25	47.59	95.22	142.83	0	523.6	666.4			
	77	77.20	144.35	52.05	86.44	132.49	23.5	486.3	619.5			
K ₂ SbF ₃ SO ₄	77	77.43	153.8*	46.37	90.77	136.57	7.7	512.9	636.5		[3]	
	77	83.47	165.0*	51.98	99.64	150.12	10.3	550.7	701.9			
(CN ₃ H ₆) ₂ SbF ₃ SO ₄	77	77.04	153.98	46.78	93.37	140.06	2.2	513.3	653.7			
	298	73.35	146.70	44.45	88.91	133.36	0	489.0	622.3	345	[36, 98]	
Rb ₆ Sb ₄ F ₁₂ (SO ₄) ₃	77	Sb ₁	74.90	149.60	45.40	90.70	136.00	2.4	498.7	634.7		
		Sb ₂	83.00	164.6*	51.20	99.70	149.90	8.1	549.6	700.3		
		Sb ₃	84.20	168.2*	51.40	102.20	153.4*	3.4	560.8	716.1		
		Sb ₄	84.60	169.2*	51.50	102.70	154.1*	2.3	563.9	719.3		[3]
Cs ₆ Sb ₄ F ₁₂ (SO ₄) ₃	77	Sb ₁	74.7	149.4	45.3	90.7	136.2	1.2	498.2	635.3		
		Sb ₂	83.3	165.9*	50.7	100.2	150.5	5.3	553.4	702.4		
		Sb ₃	85.4	170.1*	51.1	100.8	151.5*	5.9	567.3	707.2		
		Sb ₄	85.7	171.2*	52.0	103.6	155.4*	3.5	570.8	725.5		
(NH ₄) ₆ Sb ₄ F ₁₂ (SO ₄) ₃	77	87.77	172.72	54.92	104.39	157.47	11.3	577.2	753.6		[278]	

Продолжение таблицы 21

I		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(NH ₄) ₆ Sb ₄ F ₁₂ (SO ₄) ₃	Sb ₂	77	82.67	165.21	50.25	100.28	150.69	2.5	550.8	702.2		
	Sb ₃		79.93	159.64	48.65	96.87	145.42	3.3	532.2	678.4		
	Sb ₁	293	84.89	167.41	н/д			10.4	559.3	712.9*		[278]
	Sb ₂		79.67	159.39				0	531.1	677.0*		
	Sb ₃		77.56	155.05				1.8	516.9	658.9*		
RbSbF ₂ SO ₄		77	84.57	161.46	55.57	96.80	147.60	19.3	542.2	690.9		
		298	82.14	156.06	54.49	93.72	142.96	20.3	524.5	669.8		[36]
CsSbF ₂ SO ₄		77	87.90	164.75	59.30	98.43	150.80	23.0	554.9	707.2		
SbF(OH)(HSO ₄)		77	73.50	144.41	46.20	87.40	131.91	11.8	482.7	616.4		[236]
Селенатофторидные соединения Sb(III)												
Na ₂ SbF ₃ SeO ₄		77	73.85	137.50	50.36	82.16	126.02	24.2	436.6	591.5		
K ₂ SbF ₃ SeO ₄ · H ₂ O		77	75.28	149.47	46.34	90.55	136.17	7.5	498.8	635.9		
	Sb ₁	77	79.18	157.33	48.46	94.92	142.70	7.1	525.0	663.6		
Sb ₂	79.45		157.95	49.06	96.27	144.71	6.8	527.0	675.6			[287]
Rb ₂ Sb ₂ F ₆ SeO ₄	Sb ₁	77	78.65	156.77	48.07	95.09	142.80	5.1	522.8	666.6		
	Sb ₂		79.57	158.62	48.64	96.28	144.58	5.0	529.0	674.9		
(NH ₄) ₂ Sb ₂ F ₆ SeO ₄	Sb ₁	77	77.67	155.15	47.26	94.15	141.28	3.0	517.3	659.4		
	Sb ₂		79.40	156.86	49.32	94.89	142.95	9.8	523.9	667.7		
Rb ₂ Sb ₃ F ₉ SeO ₄	Sb ₁	77	76.30	151.74	46.78	91.92	138.15	6.6	506.2	644.9		
	Sb ₂		76.85	152.00	47.67	92.05	138.61	9.3	507.5	647.4		[287]
	Sb ₃		78.65	155.48	48.82	94.14	141.78	9.5	519.2	662.2		

Окончание таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
RbSbF ₂ SeO ₄	77	76.81	151.21	46.68	91.89	138.59	11.1	505.3	640.4		[287]
	CsSbF ₂ SeO ₄	77	79.37	156.03	49.77	142.25	11.6	521.5	664.8		
SbF(SeO ₄)·H ₂ O	Sb ₁	77	72.87	145.59	44.04	87.79	131.72	2.8	485.4	614.8	[236]
	Sb ₂		65.45	129.93	40.62	79.34	119.32	7.6	433.6	557.1	
Цитрафторидные соединения Sb(III)											
KSbF ₂ (C ₆ H ₆ O ₇)	77	86.95	167.40	56.39	100.58	152.79	17.4	561.4	715.2		
RbSbF ₂ (C ₆ H ₆ O ₇)	77	86.78	165.29	57.26	99.12	151.07	19.8	555.2	707.8		[36]
(NH ₄)SbF ₂ (C ₆ H ₆ O ₇)	77	87.34	167.43	57.05	100.56	152.97	18.4	561.9	716.2		
Фосфатфторидные соединения Sb(III)											
NaSbFPO ₄ ·H ₂ O	77	60.22	120.23	36.56	72.71	109.13	3.7	400.9	509.3		[293]
KSbFPO ₄	77	72.45	144.35	44.10	87.14	130.88	5.4	481.4	611.0		
RbSbFPO ₄ ·H ₂ O	77	65.19	130.31	39.64	79.16	118.76	2.0	434.4	554.2		
CsSbFPO ₄	77	76.26	150.65	47.37	91.12	137.28	9.8	503.1	641.4		
(NH ₄)SbFPO ₄ ·H ₂ O	77	61.56	121.33	38.72	73.95	111.49	10.7	405.3	520.9		[293]
(CN ₃ H ₃)SbFPO ₄ ·H ₂ O	77	70.24	139.34	43.21	84.19	126.65	8.0	465.0	591.4		
KSbF ₂ (HPO ₄)	77	62.90	125.76	38.07	76.06	114.54	1.6	419.2	533.3		
Rb ₂ SbF ₆ (HPO ₄)	Sb ₁	77	83.53	145.32	61.36	85.68	133.46	34.7	495.6	630.5	
	Sb ₂		76.15	149.28	47.85	89.95	135.86	12.5	499.2	635.0	
CsSbF ₃ (H ₂ PO ₄)	77	77.06	153.17	47.33	92.81	139.52	6.9	511.1	651.4		[293]
SbPO ₄	77	76.60	151.53	47.50	91.71	138.06	9.2	506.0	645.0		[374]

Примечания: н/д – нет данных; * – рассчитанные значения; ** – MSb₂ClF₆ (M = Rb, Cs), описанные в [14], представляют собой механическую смесь двух комплексов MSb₂F₇ClO + MSb₂F₇ [33, 240], а в их спектрах ЯКР ^{121,123}Sb фиксируются сигналы только для MSb₂F₇ (табл. 19); *** – найденные сигналы ЯКР приведены в разделе 4.3.

Параметры ЯКР ^{209}Bi галогенидных комплексных соединений висмута(III) [33, 138, 374]

Соединение	Т, К	Частота ЯКР, МГц			η, %	e ² Qq, МГц
		1/2-3/2	3/2-5/2	5/2-7/2		
BiF_3	77	Сигналы не регистрируются				
K_2BiF_5	77	11.69	11.16	17.52	23.84	144.9
	270	11.85	10.23	15.76	21.61	132.1
BiCl_3	77	33.72	25.90	37.90	52.70	325.5
$\text{K}_2\text{BiCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	77	Сигналы не регистрируются				
$\text{K}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \cdot 2\text{KNO}_3$	77	Сигналы не регистрируются				
$\text{KBiCl}_4\text{NO}_3$	77	22.30	20.50	32.01	43.66	266.0
	298	Сигналы не регистрируются				
$(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{BiCl}_3\text{NO}_3$	77	Сигналы не регистрируются				
	77	58.35	41.01	51.68	74.08	464.8
$\text{KBiCl}_4\text{SO}_4$	298	57.18	39.38	48.19	69.42	438.1
	77	Сигналы не регистрируются				
$\text{RbBiCl}_2\text{SO}_4$	77	40.84	30.54	43.89	61.60	377.5
		47.52	33.75	46.14	65.39	405.2
$\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	298	Сигналы не регистрируются				
	77	63.05	43.18	51.16	74.01	469.9
$\text{NH}_4\text{BiCl}_2\text{SO}_4$	298	58.61	40.26	48.65	70.78	442.6
	77	Сигналы не регистрируются				
$(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{BiCl}_2\text{SO}_4$	77	Сигналы не регистрируются				

Таблица 23

Влияние фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) с одновалентными катионами в сравнении с действием простых фторидов на жизнедеятельность организмов разных видов

Вещества-ингибиторы	Вещества-стимуляторы	Отсутствие влияния
I	2	3
<p>Влияние на ассоциацию морских бактерий [70, 192, 556]</p> <p>$NH_4F > SbF_3 = K_2SbF_7 = NH_4SbF_6 > NaSbF_4 > RbSbF_4 = CsSbF_4 > NaF = NH_4SbF_4 > RbSbF_4 > KF \cdot 2H_2O = RbF = CsSb_2F_7 = Tl_2SbF_5 > K_2SbF_3 > TlSb_2F_7$</p>	<p>$KSbF_4; M_2SbF_5$ (M = Na, Rb, Cs, NH₄)</p>	<p>Sb_2O_3 $(C_3H_8NO_2)SbF_4 \cdot H_2O, (C_3H_8NO_2)SbF_4$ $SbF_3; (C_3H_{11}NO_2)_2, (C_3H_{12}NO_2)SbF_3; H_2O$ SbF_4</p>
<p>Влияние на <i>Escherichia coli</i> (в скобках указаны концентрации веществ, M) [190, 192]</p> <p>SbF_3 (0.01, 0.001), $KSbF_4$ (0.01), $2SbF_3 \cdot (C_3H_5NO_2)$ (0.01, 0.001), $(C_3H_8NO_2)SbF_4 \cdot H_2O$ (0.01, 0.001) $(C_3H_8NO_2)Sb_2F_7$ (0.01)</p>		
<p>Влияние на <i>Vacillus subtilis</i> (в скобках указаны концентрации веществ, M) [190, 192]</p> <p>SbF_3 (0.001, 0.01), $KSbF_4$ (0.01), $2SbF_3 \cdot (C_3H_5NO_2)$ (0.001, 0.01), $(C_3H_8NO_2)SbF_4 \cdot H_2O$ (0.001, 0.01) $(C_3H_8NO_2)Sb_2F_7$ (0.01)</p>		
<p>Влияние на <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (в скобках указаны концентрации веществ, M) [190, 192]</p>		

Продолжение таблицы 23

1	2	3
<p>SbF₃ (0.01), KSbF₄ (0.01), 2SbF₃·(C₂H₅NO₂) (0.01), (C₂H₅NO₂)SbF₄·H₂O (0.001, 0.01), (C₃H₇NO₃)Sb₂F₇ (0.001, 0.01)</p>	<p>Влияние на <i>Starphylococcus aureus</i> (в скобках указаны концентрации веществ, М) [190, 192]</p>	<p>SbF₃ (0.001, 0.01), KSbF₄ (0.001, 0.01), 2SbF₃·(C₂H₅NO₂) (0.001, 0.01), (C₃H₇NO₃)SbF₄·H₂O (0.001, 0.01), (C₃H₇NO₃)Sb₂F₇ (0.001, 0.01)</p>
<p>SbF₃ (0.01), 2SbF₃·(C₂H₅NO₂) (0.01), (C₃H₇NO₃)Sb₂F₇ (0.01)</p>	<p>Влияние на <i>Candida albicans</i> (в скобках указаны концентрации веществ, М) [190, 192]</p>	<p>KSbF₄ (0.001, 0.01), (C₂H₅NO₂)SbF₄·H₂O (0.001, 0.01)</p>
<p>Na₂SbF₅ = NaSbF₄ ~ RbSbF₄ > Tl₂SbF₅ ~ TlSb₂F₇ ~ CsF ~ KSbF₄ > CsSbF₄ > SbF₃ ~ RbF > KF·HF ~ Cs₂SbF₅ > Sb₂O₃</p>	<p>Влияние на процесс фотосинтеза водоросли <i>U. fenestrata</i> растворов веществ (концентрация 0.1 г/л) [70, 192, 556]</p>	<p>RbSb₂F₇, CsSb₂F₇</p>
<p>M₂SbF₅ (M = Na, Cs)</p>	<p>Влияние на процесс дыхания водоросли <i>U. fenestrata</i> растворов веществ (концентрация 0.1 г/л) [70, 192, 556]</p>	<p>SbF₃ = RbF = CsF = CsSb₂F₇ = TlSb₂F₇ = KSbF₄ = RbSbF₄ = CsSbF₄ = Rb₂SbF₅ = Tl₂SbF₅ ~ KF·HF > KSb₂F₇ ~ Sb₂O₃ > K₂SbF₅ > RbSb₂F₇</p>

Окончание таблицы 23

1	2	3
Влияние на морских обрастателей [70, 192]		
<i>Balanus improvisus</i>		
Sb ₃ F ₂ O ₅ , NaSbF ₃ , NH ₄ SbF ₃ , MSb ₂ F ₇ (M = Rb, Cs, NH ₄), NaSbF ₄		
<i>Sporereum seurati</i>		
Sb ₃ F ₂ O ₅ , NaSbF ₃ , NH ₄ Sb ₃ F ₁₀ , (NH ₄) ₂ Sb ₄ F ₁₅ , MSb ₂ F ₇ (M = Rb, Cs, NH ₄ , TI), MSbF ₄ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , TI)		M ₂ SbF ₅ (M = Na, Rb, Cs)
<i>Hydroides ezoensis</i>		
NH ₄ Sb ₂ F ₇ , NaSbF ₄		
Влияние на эмбрионы морского ежа <i>Strongylocentrotus intermedius</i> [192, 557, 558]		
MSb ₂ F ₇ (M = Rb, NH ₄), MSbF ₄ (M = Na, K, Cs, NH ₄); M ₂ SbF ₅ (M = K, Cs) и SbF ₃ (в концентрациях водных растворов 1 · 10 ⁻⁶ , 5 · 10 ⁻⁶ и 1 · 10 ⁻⁵)		
Влияние на опухолевые клетки К562 (в скобках указаны концентрации веществ, M) [192, 557 - 559]		
MF (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄); SbF ₃ (10 ⁻⁵ –10 ⁻³) MSbF ₄ , M ₂ SbF ₅ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , TI) (> 10 ⁻⁴) NaSb ₃ F ₁₀ , MSb ₂ F ₇ (M = Cs, TI) (> 10 ⁻⁵) MSb ₂ F ₇ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , TI) (> 10 ⁻³)	MF (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄) (10 ⁻⁵ –10 ⁻²) MSbF ₄ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , TI) (10 ⁻⁶ –10 ⁻³) M ₂ SbF ₅ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , TI) (10 ⁻⁶ –10 ⁻³) MSb ₂ F ₇ (M = Na, K, Rb, Cs, NH ₄ , TI) (10 ⁻⁶ –10 ⁻³) MSb ₂ F ₇ (M = Rb, NH ₄) (< 10 ⁻⁴)	

Научное издание

Авторский коллектив

Л.А. Земнухова, Р.Л. Давидович, А.А. Удовенко, А.Е. Панасенко,
Е.В. Ковалева, Н.В. Макаренко, Г.А. Федорищева, В.Б. Логвинова

Фторидные комплексные соединения сурьмы(III)

Синтез, строение, свойства, применение

Ответственный редактор: Екатерина Брызгунова
Дизайнеры: Александр Угольков, Сергей Трэйне
Верстка: Жанна Карпачева
Корректоры: Елена Пинчук, Елена Елховская

Подписано в печать 21.06.2023.
Формат 70х90/16. Печать цифровая. Тираж 300 экз.

© Издательство «Аммонит»
(ИП Брызгунова Екатерина Владимировна), 2023.
690049, Владивосток, ул. Уборевича, д. 21, оф. 216.

Отпечатано в соответствии с представленными
материалами в типографии
«Полиграф-Сервис-Плюс».
690039, г. Владивосток, ул. Русская, д. 65, кор. 10.

ISBN 978-5-6050261-1-2



9 785605 026112 >