

УДК 543.42:544.49:546'863'161'131

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. А. КРАВЧЕНКО, Р. Л. ДАВИДОВИЧ, Л. А. ЗЕМНУХОВА,
член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (III) МЕТОДОМ Я. К. Р. $\text{Sb}^{121, 123}$

Галогениды трехвалентной сурьмы образуют многочисленные комплексные соединения с солями щелочных металлов и аммония. Особенно с точки зрения стереохимии комплексных фторидов сурьмы является непостоянство координационного числа атома сурьмы в этих соединениях. При описании координационных полиэдров сурьмы нами принята во внимание неподеленная электронная пара атома Sb , которая занимает одно координационное положение в полиэдре. Для исследования комплексных соединений сурьмы мы применили метод ядерного квадрупольного резонанса (я.к.р.), поскольку спектральные параметры я.к.р. — константа квадрупольной связи (к.к.с.) и параметр асимметрии градиента электростатического поля (η) — позволяют судить о характере ближайшего окружения исследуемого атома в соединениях. Сопоставление результатов я.к.р. с имеющимися рентгеноструктурными данными для некоторых комплексов позволяет установить соответствие между конфигурацией координационных полиэдров и возможными пределами изменений величин к.к.с. атомов сурьмы в этих полиэдрах. Переходя затем к спектрам я.к.р. структурно не изученных соединений, можно сделать некоторые заключения об их строении.

Были изучены следующие галогениды сурьмы: SbF_3 , M_2SbF_3 , MSb_2F_7 , MSbF_4 , MSbClF_3 ($\text{M} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ($\text{M} - \text{Cs}, \text{NH}_4$), MSb_2ClF_6 , $\text{M}_2\text{SbCl}_3\text{F}_2$ ($\text{M} - \text{Rb}, \text{Cs}$), K_2SbCl_5 и $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, синтез которых описан в (1, 2). Спектры я.к.р. сняты при температуре жидкого азота на импульсном спектрометре ЯКР ИСП-1-12. Полученные спектральные параметры я.к.р. $\text{Sb}^{121, 123}$ исследованных соединений приведены в табл. 1.

SbF_3 . Строение SbF_3 можно представить в виде искаженного тетраэдра (с учетом «свободной» электронной пары), в центре которого находится атом Sb (3). Полный спектр я.к.р. $\text{Sb}^{121, 123}$ трехфтористой сурьмы, найденный нами, согласуется с рентгеноструктурными данными: в кристаллической решетке SbF_3 имеется единственное кристаллографическое положение атомов сурьмы; величина к.к.с. Sb^{123} равна 684,2 мпц. Тетраэдры SbF_3 несколько искажены: параметр асимметрии равен 4,3%. Трехфтористая сурьма обладает пьезоэлектрическими свойствами.

MSb_2X_7 . Из соединений этого ряда расшифрованы структуры лишь KSb_2F_7 (4) и CsSb_2F_7 (5). Структуру KSb_2F_7 можно представить либо как образующую бесконечные цепи чередующихся октаэдрических (если считать два удаленных мостиковых атомов F частью координационной сферы атомов сурьмы в SbF_3) и тригонально-бипирамидальных полиэдров, либо как состоящую из изолированных тетраэдров SbF_3 и тригональных бипирамид SbF_4^- . В структуре CsSb_2F_7 присутствуют димерные комплексы $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, построенные из двух тригональных бипирамид, соединенных мостиковым атомом фтора. Результаты, полученные методом я.к.р. для KSb_2F_7 , согласуются со структурными исследованиями: в кристалли-

Спектры я.к.р. $\text{Sb}^{121, 123}$ некоторых комплексных соединений сурьмы (III) при 77°K

Соединение		Частота переходов я.к.р., мГц					$\frac{e^2 Qq}{h}$ Sb ¹²¹	$\frac{e^2 Qq}{h}$ Sb ¹²³	η, %
		Sb ¹²¹		Sb ¹²³					
		1/2—3/2	3/2—5/2	1/2—3/2	3/2—5/2	5/2—7/2			
мГц									
SbF ₃		80,672	160,9 ⁽¹⁶⁾	49,172	97,641 ⁽¹⁶⁾	146,595	536,7	684,2	4,3
CsSb ₄ F ₁₃	I	79,470	155,1*	50,440	93,546	141,528	519,0	661,6	13,8
	II	83,120	163,1*	52,260	98,496	148,800	545,3	695,2	12,2
NH ₄ Sb ₄ F ₁₃	I	75,929	149,800	47,470	90,967	137,106	500,4	640,4	10,3
	II	81,015	160,7*	49,891	97,263	146,326	536,4	683,2	7,9
NaSb ₂ F ₇		80,310	160,3*	48,924	97,326	146,051	534,7	681,7	3,5
KSb ₂ F ₇	I	79,995	158,5*	49,482	95,904	144,325	529,1	674,1	8,7
	II	83,136	165,0*	51,160	100,081	150,510	550,8	702,6	7,3
RbSb ₂ F ₇	I	79,905	157,5*	49,680	95,544	143,975	526,1	672,5	9,8
CsSb ₂ F ₇	II	82,368	163,2*	50,951	98,876	148,775	544,8	694,9	8,6
		79,425	154,9*	50,440	93,564	141,552	518,5	661,8	13,8
NH ₄ Sb ₂ F ₇	I	79,931	159,1*	48,969	96,534	145,025	530,8	677,0	5,9
	II	80,940	161,3*	49,626	97,650	146,675	538,0	684,9	6,3
RbSb ₂ ClF ₆	I	79,890	157,8*	49,599	95,528	143,900	527,2	672,1	9,7
	II	82,400	163,2*	50,950	98,838	148,802	544,8	694,7	8,7
CsSb ₂ ClF ₆	I	79,440	155,0*	50,440	93,537	141,561	518,5	660,9	14,3
	II	82,080			105,078				
NaSbF ₄	I	78,810	144,500	54,750	86,048	132,496	488,5	622,8	26,8
	II	73,250	139,211	48,686	83,330	127,333	467,8	596,2	20,7
KSbF ₄	III	78,290	154,3*	48,897	93,582	141,055	517,0	659,0	10,4
	IV	78,848	150,650	51,730	90,468	137,807	505,4	644,4	19,4
		82,760	165,1*	50,440	100,090	150,270	550,2	701,3	4,4
RbSbF ₄		80,715	159,9*	49,941	96,750	145,625	533,9	680,2	8,8
CsSbF ₄	I	76,384	152,4*	46,600	92,484	138,864	508,4	648,1	4,3
	II	79,020	156,8*	48,700	95,022	142,700	523,3	667,1	7,7
NH ₄ SbF ₄	I	75,278	148,925	46,611	90,168	135,650	497,3	633,9	9,0
	II	80,010	158,9*	48,978	96,426	144,920	530,3	676,4	6,2
NaSbClF ₃ ·H ₂ O		73,164	143,500	46,134	86,560	130,780	479,8	611,2	12,7
KSbClF ₃		79,785	158,9*	49,149	95,922	144,225	530,1	674,1	7,2
RbSbClF ₃		80,415	159,5*	49,275	97,002	145,900	533,8	679,2	7,8
CsSbClF ₃		75,180	150,360	45,768	91,224	136,900	501,2	638,9	2,8
NH ₄ SbClF ₃		73,030	155,7*	47,574	94,464	141,800	519,3	661,9	4,0
Na ₂ SbF ₅		64,372	123,890	41,784	74,477	113,160	415,5	529,6	17,5
K ₂ SbF ₅		63,960	138,500	43,264	83,840	126,225	462,8	589,4	8,8
Rb ₂ SbF ₅		71,708	142,575	44,072	86,480	130,025	475,7	606,9	6,8
Cs ₂ SbF ₅		70,176	139,632	43,072	84,640	127,200	465,8	593,9	6,5
(NH ₄) ₂ SbF ₅		73,080	144,850	45,126	87,636	131,976	483,5	616,2	8,4
Rb ₂ SbCl ₃ F ₂		63,323	135,570	41,473	82,830	124,150	454,9	579,7	2,0
Cs ₂ SbCl ₃ F ₂		63,016	135,975	41,400	82,470	123,816	453,3	577,7	2,4
K ₂ SbCl ₅		42,320	84,608	25,740	51,321	77,043	281,9	359,4	2,9
Cs ₃ Sb ₂ Cl ₆		14,644	29,263	8,85	17,747	26,647	97,6	123,9	

* Вычисленные значения частот переходов.

ческой решетке KSb_2F_7 есть два неэквивалентных положения атомов сурьмы. Величину к.к.с. Sb^{123} (I), равную 674,1 мГц, мы отнесли к группе SbF_3 ; атому Sb^{123} (II) в анионе SbF_4^- , очевидно, соответствует к.к.с., равная 702,6 мГц. Согласно спектрам я.к.р., аналогичное KSb_2F_7 строение имеет соединение RbSb_2F_7 . Спектр комплексного фторохлорида состава $\text{RbSb}_2\text{ClF}_6$ практически не отличается от спектра RbSb_2F_7 . Этот результат может быть объяснен, если предположить, что в структуре $\text{RbSb}_2\text{ClF}_6$ происходит чередование мостиковых атомов Cl и F, причем соответствующие связи $\text{Sb}-\text{Cl}_{\text{мост}}-\text{Sb}$ ($\text{Sb}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Sb}$) весьма слабы и носят существенно ионный характер. Как следует из табл. 1, в $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ также имеются две различные кристаллографические позиции атомов сурьмы; величины

к.к.с. $\text{Sb}^{121, 123}$ обеих позиций близки к таковым в соединении SbF_3 . Спектр я.к.р. CsSb_2F_7 отвечает единственному кристаллографическому положению атомов сурьмы в этом соединении, что находится в соответствии с рентгеноструктурными исследованиями ⁽⁵⁾. Согласно полученным данным, NaSb_2F_7 , вероятно, имеет сходное строение с CsSb_2F_7 с той лишь разницей, что в первом соединении мостиковые связи $\text{Sb}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Sb}$ более слабые, и ближайшее окружение атомов сурьмы в NaSb_2F_7 близко к таковому в SbF_3 . У одного из двух неэквивалентных положений атомов Sb в $\text{CsSb}_2\text{ClF}_6$ ближайшее окружение аналогично окружению атома Sb в CsSb_2F_7 .

MSbX_4 . Рентгеноструктурные исследования соединений NaSbF_4 ⁽⁶⁾ и KSbF_4 ⁽⁷⁾ показали, что в NaSbF_4 полиэдры сурьмы имеют конфигурацию октаэдров, которые связаны между собой в бесконечные цепочки, а в KSbF_4 присутствуют тетрамерные комплексные анионы $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$, образованные четырьмя искаженными октаэдрами. Анализируя спектральные параметры, можно заключить, что в кристаллической решетке NaSbF_4 имеется одно кристаллографическое положение атомов сурьмы, что согласуется со структурными данными; полиэдры значительно искажены — параметр асимметрии составляет 26,8%. Конфигурация ближайшего окружения атомов сурьмы в RbSbF_4 , вероятно, мало отличается от конфигурации атомов сурьмы в SbF_3 : константы квадрупольной связи для обоих соединений имеют весьма близкие значения. Спектральные данные для RbSbF_4Cl весьма близки к таковым для RbSbF_4 . Здесь, вероятно, снова следует предположить, что, как и в случае с $\text{RbSb}_2\text{F}_6\text{Cl}$ и RbSb_2F_7 , различие структур заключается в наличии между группами SbF_3 слабых ионных связей $\text{Sb}-\text{Cl}_{\text{мост}}-\text{Sb}$ или $\text{Sb}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Sb}$ соответственно. В соединении CsSbF_4 присутствуют два различных сорта атомов сурьмы, различающиеся ближайшим окружением, которое для одного из них (SbII) близко к окружению атома сурьмы в CsSb_2F_7 , а для другого (SbI), вероятно, является октаэдрическим. Спектр я.к.р. NH_4SbF_4 , как и спектр CsSbF_4 , содержит две группы линий. Константа квадрупольной связи $\text{Sb}^{123}(\text{II})$ (676,4 мгц) в NH_4SbF_4 соответствует атомам $\text{Sb}(\text{I})$ в соединении $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ (677,0 мгц). Окружение же атома $\text{Sb}(\text{I})$ в NH_4SbF_4 , учитывая величину к.к.с., по всей видимости, октаэдрическое, как и в CsSbF_4 . Судя по спектрам я.к.р., соединение KSbF_4 имеет весьма сложную структуру, в которой содержится четыре кристаллографически независимых сорта атомов сурьмы. Величина параметра асимметрии в различных полиэдрах этого соединения меняется от 4,4 до 20,7%. В одном из положений атом сурьмы в KSbF_4 имеет окружение, близкое к окружению атомов сурьмы в анионе $[\text{SbF}_5]^{2-}$. Величина к.к.с. Sb^{123} другого сорта имеет значение 701,3 мгц, близкое к к.к.с. атомов $\text{Sb}^{123}(\text{II})$ в анионе SbF_4^- соединения KSb_2F_7 . В отличие от MSbF_4 , хлорофторидные комплексы состава MSbClF_3 характеризуются наличием в структуре одной кристаллографически независимой позиции атомов сурьмы. Из полученных данных я.к.р. невозможно однозначно судить, является ли в них атом Cl мостиковым или концевым.

M_2SbX_5 . Рентгеноструктурные исследования соединений M_2SbF_5 ($\text{M} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) ^(8, 9) и $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$ ⁽¹⁰⁾, а также результаты и.к. спектроскопического исследования ⁽¹¹⁾ указывают на присутствие в структурах изолированных комплексных анионов $[\text{SbX}_5]^{2-}$, конфигурацию которых можно представить в виде искаженного октаэдра, в котором одна из вершин занята неподеленной парой электронов. В соответствии с рентгеноструктурными данными, спектры я.к.р. соединений M_2SbF_5 указывают на наличие одного кристаллографического положения атомов сурьмы. В ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Rb}$ происходит увеличение к.к.с.; аналогичную тенденцию можно заметить и в значениях к.к.с., вычисленных из мессбауэровских данных ⁽¹²⁾. Параметр асимметрии на центральном атоме уменьшается при переходе от Na_2SbF_5 к Cs_2SbF_5 . Замещение трех атомов фтора

в соединениях M_2SbF_5 ($M - Rb, Cs$) на менее электроотрицательные атомы хлора понижает величину к.к.с. на атомах сурьмы. В хлоридном комплексе K_2SbCl_5 величина к.к.с. Sb^{121} довольно близка к значению к.к.с. Sb^{121} для $(NH_4)_2SbCl_5$, полученному из мёссбауэровских спектров ⁽¹³⁾, что позволяет предположить существование аниона $[SbCl_5]^{2-}$ и в соединении K_2SbCl_5 .

MSb_4F_{13} . Согласно ⁽¹⁴⁾ в кристаллах MSb_4F_{13} присутствуют комплексные анионы $[Sb_4F_{13}]^-$, построенные из четырех молекул SbF_3 , стянутых к центральному тринадцатому атому фтора более слабыми «вторичными» связями. По данным спектров я.к.р. в кристаллических решетках $CsSb_4F_{13}$ и $NH_4Sb_4F_{13}$ имеется по два неэквивалентных положения атомов сурьмы. Конфигурация ближайшего окружения атомов $Sb(II)$ в $CsSb_4F_{13}$ близка к таковой структуре $CsSb_2F_7$. Величины к.к.с. атомов $Sb(II)$ в $CsSb_4F_{13}$ и $NH_4Sb_4F_{13}$ относятся, вероятно, к группам SbF_3 .

$Cs_3Sb_2Cl_9$. Спектр я.к.р. $Sb^{121, 123}$ комплексного хлорида $Cs_3Sb_2Cl_9$ соответствует одной кристаллографически независимой позиции атомов сурьмы в структуре этого соединения. Величины к.к.с. $Sb^{121, 123}$ весьма низки и мало отличаются от к.к.с. $Sb^{121, 123}$ в $SbCl_5$ ⁽¹⁵⁾. Однако частоты переходов для атомов хлора в $Cs_3Sb_2Cl_9$ (Cl^{35} 13,476 мГц, Cl^{37} 10,680 мГц) лежат намного ниже, чем соответствующие частоты в $SbCl_5$. Этот факт может служить указанием на существование в $Cs_3Sb_2Cl_9$ аниона $[Sb_2Cl_9]^{3-}$.

Авторы благодарны И. А. Кузьмину за оказанную техническую помощь.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 VII 1973

Институт химии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Л. Давидович, Л. А. Земнухова, В сборн. III Всесоюзн. симпоз. по химии неорган. фторидов, Одесса, 1972, стр. 109.
- ² Г. В. Зими́на, С. Б. Степа́на, В. Е. Плю́гев. ДАН, 163, № 4, 887 (1965).
- ³ A. J. Edwards, J. Chem. Soc., A, 17, 2751 (1970).
- ⁴ S. H. Mastin, R. R. Ryan, Inorg. Chem., 10, 8, 1757 (1971).
- ⁵ R. R. Ryan, S. H. Mastin, A. C. Larson, Inorg. Chem., 10, 12, 2793 (1971).
- ⁶ A. Bystrom, S. Backlund, K.-A. Wilhelmi, Arkiv Kemi, 6, 77 (1953).
- ⁷ A. Bystrom, S. Backlund, K.-A. Wilhelmi, Arkiv Kemi, 4, 175 (1951).
- ⁸ A. Bystrom, K.-A. Wilhelmi, Arkiv Kemi, 3, 461 (1951).
- ⁹ R. R. Ryan, D. T. Cromer, Inorg. Chem., 11, 10, 2322 (1972).
- ¹⁰ M. Edstrand, M. Inge, N. Ingri, Acta chem. scand., 9, 122 (1955).
- ¹¹ Ю. Я. Харитонов, Р. Л. Давидович и др., ЖНХ, 17, 5, 1316 (1972).
- ¹² J. D. Donaldson, J. T. Southern, M. J. Tricker, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 23, 2637 (1972).
- ¹³ T. Birchall, B. Della Valle, Canad. J. Chem., 49, 17, 2807 (1971).
- ¹⁴ A. Bystrom, K.-A. Wilhelmi, Arkiv Kemi, 3, 17 (1950).
- ¹⁵ R. F. Scheider, J. V. DiLorenzo, J. Chem. Phys., 47, 7, 2343 (1967).
- ¹⁶ И. А. Сафин, ЖСХ, 4, 2, 267 (1963).