

УДК 546.817'863'865'492:546.5

АНАЛІЗ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК, ЩО ФОРМУЮТЬСЯ В СИСТЕМАХ Pb(Hg)-Sb-O

**Милян П.М., *Семрад О.О.

*Ужгородський національний університет,

**НДІ фізики і хімії твердого тіла

88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

В даній роботі проведено аналіз фазоутворення та властивостей сполук,

що утворюються в потрійних системах Pb(Hg)-Sb-O (рис.1).

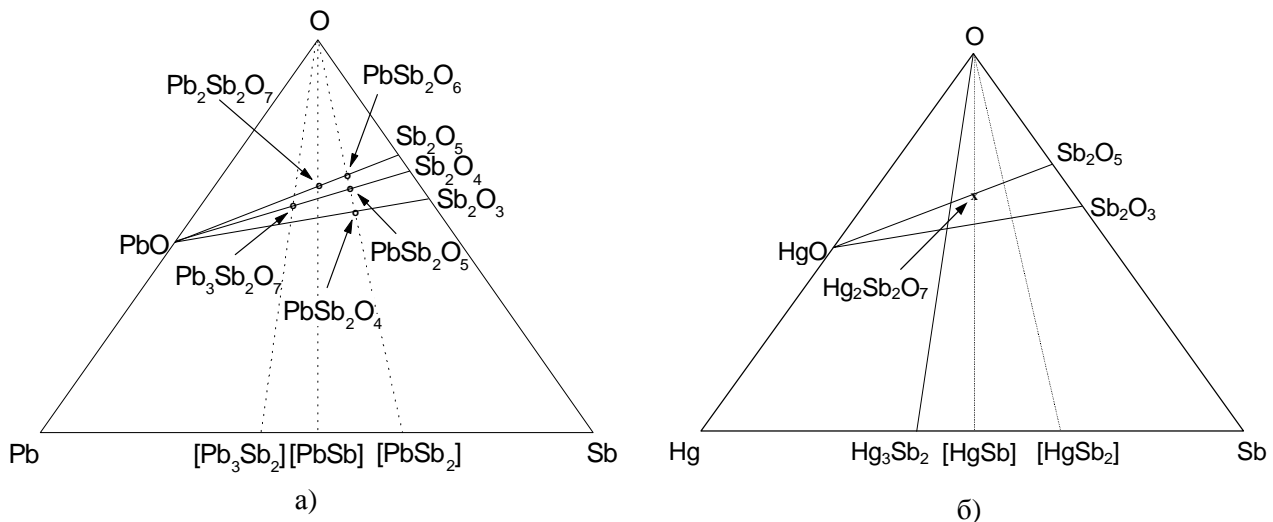


Рис 1. Концентраційні трикутники систем:
а – Pb – Sb – O ; б – Hg – Sb – O

Синтез сплавів проводили методом твердофазової реакції в усьому концентраційному інтервалі через 10 мол. %. В області складів, близьких до евтектичних, синтезували сплави через 2 мол. %. В якості вихідних речовин в системах Pb(Hg)-Sb-O використовували бінарні оксиди Pb(Hg)O, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅ марки « х.ч. ». Для синтезу Sb₂O₄ застосовували оксид стибію (III), який завантажували в алундовий тигель і в присутності кисню повітря протягом 3 годин піддавали термообробці при 773 K [1]. В залежності від способу одержання тернарних продуктів вихідні речовини в

системі Pb-Sb-O нагрівали безпосередньо на повітрі або поміщали в кварцову ампулу, яка герметизувалась і нагрівалась. Ампульні синтези проводились також в атмосфері азоту. Температура синтезу становила 1023 - 1473 K. Синтез сплавів системи Hg-Sb-O здійснювали за методикою, яка описана в роботі [2].

Для проведення рентгенівського фазового аналізу усі зразки (вихідні та продукти реакції) ретельно розтирали в агатовій ступці до мілкодисперсного стану. РФА виконували методом порошку на дифрактометрі

ДРОН-3 із Cu K α -промінням з використанням нікелевого фільтру [3-5].

Для визначення фазового складу, ідентифікації бінарних та тернарних фаз, визначення фазових перетворень усі синтезовані речовини піддавали термічному аналізу. ДТА виконували за загально-відомими методиками [6,7].

В результаті дослідження фізико-хімічної взаємодії (методами ДТА і РФА) в потрійній системі Pb-Sb-O (рис.1,а) було встановлено, що на розрізі PbO-Sb₂O₃ існує сполука PbSb₂O₄ (PbO:Sb₂O₃=1:1) [8-12], на розрізі PbO-Sb₂O₄ - дві проміжні фази: PbSb₂O₅ (PbO:Sb₂O₄=1:1) та Pb₃Sb₂O₇ (PbO:Sb₂O₄=3:1) [13-15]. На розрізі PbO - Sb₂O₅ знайдено дві сполуки - PbSb₂O₆

(PbO:Sb₂O₅=1:1) та Pb₂Sb₂O₇ (PbO:Sb₂O₅=2:1) [10-12, 15-23]. Із них - PbSb₂O₄, PbSb₂O₅, PbSb₂O₆ плавляться конгруентно, Pb₃Sb₂O₇, Pb₂Sb₂O₇ - інконгруентно. Описані в літературі хімічні сполуки Pb_{2,5}Sb_{1,5}O_{6,75} [24], Pb₃Sb₂O₈ [25-27], Pb₃Sb₄O₁₃ [25,26], Pb₈Sb₂O₁₂ [26], Pb₄Sb₂O₉ [27], Pb₆Sb₂O₁₁ [27], а також HgSb₂O₆ [28], нами не виявлені. Ймовірно, деякі з них входять в області існування термодинамічно більш стійких фаз. Фізико-хімічні властивості вивчених нами сполук подані в таблиці 1.

Як видно із таблиці 1 в системах Pb-Sb-O підтверджено існування сполук PbSb₂O₄, PbSb₂O₅, Pb₃Sb₂O₇, PbSb₂O₆, Pb₂Sb₂O₇ (структурні типи пірохлору та вебериту).

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості сполук, що утворюються в системах Pb(Hg)-Sb-O

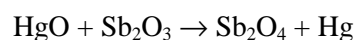
Сполука	Сингонія	Пр.гр.	Параметри комірки, Å	ρ , г/см ³	Z	T _{пл.} , К	ϵ	Смуги поглинання, см ⁻¹
PbSb ₂ O ₄	тетрагон.	P4 ₂ /mbc	a=8,429(7) c=6,030(7)	6,11	2	1653	-	563, 485, 314
PbSb ₂ O ₅	-	-	-	7,34	-	1625	23	-
Pb ₃ Sb ₂ O ₇	куб.	Fd3m	a=10,679(4)	7,83	6	1538	28	-
PbSb ₂ O ₆	тригон.	P312	a=5,287(1) c=5,367(1)	6,51	1	1583	9	644, 562, 486, 315
Pb ₂ Sb ₂ O ₇ пірохлор	куб.	Fd3m	a=10,66(1)	3,90	8	1293	-	668, 402, 361
Pb ₂ Sb ₂ O ₇ веберит	ромбічна	Ima2	a=7,46(1) b=7,845(8) c=10,46(1)	7,99	4	1493	55	804, 664, 437,405, 362
Hg ₂ Sb ₂ O ₇	куб.	Fd3m	a=10,35(3)	9,34	8	-	-	весь діапазон

У роботі досліджено і уточнено фізико-хімічні властивості, кристалічну структуру і деякі електрофізичні властивості сполук. Вперше побудовані моделі структур для сполук PbSb₂O₄, Pb₃Sb₂O₇, Pb₂Sb₂O₇. Для сполук PbSb₂O₄, PbSb₂O₆, Pb₂Sb₂O₇ (двох структурних типів) зняті ІЧ-спектри, які приводяться нижче.

У потрійній системі Hg-Sb-O досліджені розрізи HgO-Sb₂O₅ та HgO-Sb₂O₃ (рис.1,б).

Встановлено існування лише однієї сполуки - Hg₂Sb₂O₇ із структурою пірохлору [2].

Дослідження розрізу HgO-Sb₂O₃ показало, що між взятими компонентами відбувається окисно-відновна реакція:



Таким чином, проміжна тернарна фаза не утворюється [29, 30].

Для сполуки $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ розроблена оригінальна методика синтезу, яка описана в патенті [2]. Досліджені фізико-хімічні властивості $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ і показано, що у мілкодисперсному стані сполука поглинає ІЧ-промені в діапазоні $4200\text{-}300\text{ см}^{-1}$.

Для сполук складу PbSb_2O_4 , PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (двох структурних типів), $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, а також вихідних оксидів PbO , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , знято ІЧ-спектри поглинання, які зображені на рис.2.

Як бачимо, в ІЧ-спектрі усіх тернарних сполук проявляються смуги, характерні для вихідних речовин. Це означає, що в їх структурних фрагментах властиві зв'язки [-O-Pb(Sb)-O-]. Сполука $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ поглинає весь ІЧ-діапазон спектру, що говорить про її оригінальні оптичні властивості.

Для усіх вищезгаданих сполук, що утворюються в системах $\text{Pb}(\text{Hg})\text{-Sb-O}$, проведено хімічний аналіз.

Для встановлення стехіометричного складу досліджуваних речовин кількісний хімічний аналіз на такі елементи як Меркурій, Стийбій та Оксиген проводили титриметричними методами. Меркурій визначали по методу Фольгарда, Стийбій – броматометрично, а Оксиген – кислотно-основним титруванням після його відгонки у

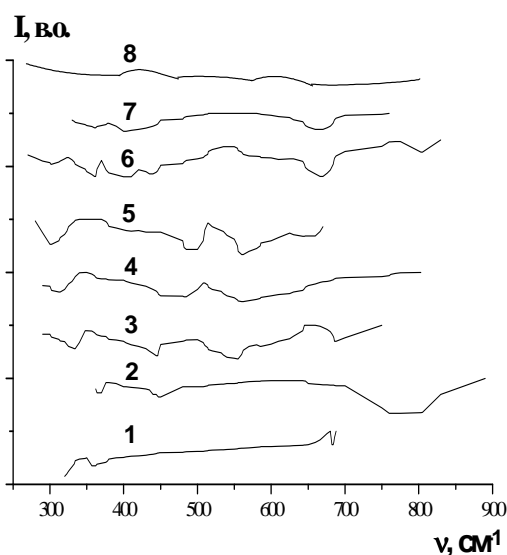


Рис.2. ІЧ-спектри поглинання:
1– PbO ; 2– Sb_2O_5 ; 3– Sb_2O_3 ;
4– PbSb_2O_4 ; 5– PbSb_2O_6 ; 6– $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (веберит);
7 – $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (пірохлор); 8 – $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

вигляді SO_2 . Що стосується Плюмбуму, то його визначення проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Похибка результатів титриметричних методів складає 0,1-0,3 %, атомно-абсорбційного – до 3 %.

Результати хімічного аналізу наведено в табл.2.

Таблиця 2. Результати хімічного аналізу сполук в системах $\text{Pb}(\text{Hg})\text{-Sb-O}$

Вихідний стехіометричний склад	$\text{Pb}(\text{Hg})$, ваг. %		Sb , ваг. %		O , ваг. %		Знайдена формула
	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	
PbSb_2O_4	40,3	40,1	47,3	47,4	12,4	12,5	$\text{Pb}_{1,00}\text{Sb}_{2,00}\text{O}_{4,02}$
$\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$	63,6	63,7	24,9	24,7	11,5	11,6	$\text{Pb}_{3,00}\text{Sb}_{1,98}\text{O}_{7,08}$
PbSb_2O_5	39,0	38,9	45,9	46,1	15,1	15,0	$\text{Pb}_{1,00}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{4,98}$
$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -пірохлор	53,8	54,9	31,6	31,0	14,6	14,1	$\text{Pb}_{2,04}\text{Sb}_{1,96}\text{O}_{6,78}$
$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -веберит	53,8	53,7	31,6	31,6	14,6	14,7	$\text{Pb}_{2,00}\text{Sb}_{2,00}\text{O}_{7,07}$
PbSb_2O_6	37,9	37,1	44,5	44,7	17,6	18,2	$\text{Pb}_{0,98}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{6,22}$
$\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	54,2	52,9	32,9	34,4	12,9	12,7	$\text{Hg}_{2,00}\text{Sb}_{2,00}\text{O}_{6,00}$

Як видно із табл.2 спостерігаються незначні відхилення від стехіометрії одержаних сполук. Ці розбіжності, мабуть,

пов'язані із сублимацією частини $\text{Pb}(\text{Hg})\text{O}$ при синтезі, а також взаємодією вихідних речовин з контейнером.

При порівнянні структури та властивостей сполук типу $A_2B_2O_7$ ($Pb_2Sb_2O_7$, $Hg_2Sb_2O_7$) можна виявити певну аналогію та відмінність. Якщо сполука $Pb_2Sb_2O_7$ диморфна (існує пірохлорна та веберитна структура), то сполука $Hg_2Sb_2O_7$ мономорфна (існує лише пірохлорна модифікація).

Для пояснення цього факту розглянемо ряд факторів та параметрів: електронну будову атомів А і В, їх електронегативності, радіуси іонів A^{2+} , B^{5+} та їх співвідношення, характер хімічного зв'язку в сполуках та термодинамічну стійкість сполук. Іонні радіуси A^{2+} , B^{5+} взяті з таблиці Белова та Бокго, а значення електронегативності – Оллреда-Рохова.

Для аналізу порівняємо такі антимонати (стибати) як $Ca_2Sb_2O_7$, $Pb_2Sb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$ та $Hg_2Sb_2O_7$.

Згідно роботи [31] при умові рівності об'ємів елементарних комірок пірохлору та вебериту $V_{\text{п}}=V_{\text{в}}$ для сполук типу $A_2B_2O_7$ ($R(Sb^{5+})=0,62 \text{ \AA}$) критичний радіус катіону

A^{2+} складає $1,13 \text{ \AA}$. Таким чином, при $R_A > 1,13 \text{ \AA}$ структура вебериту стає більш компактною структури пірохлору.

Показано [31], що в координатах $X_A - R_A/R_B$ структурне поле пірохлору задовільно відділяється від поля вебериту та інших структурних типів. Виходячи з цієї діаграми структура пірохлору стійка при

$$1,43 \leq R_A/R_B \leq 1,8$$

Із зростанням значення відношення R_A/R_B утворюються веберити та НПС, а одночасне зростання R_A/R_B та X_A підвищує стійкість пірохлору. Підкреслено також, що веберити існують при

$$1 \leq X_A \leq 1,3.$$

Якже узгоджуються з цими даними параметри сполук $Ca_2Sb_2O_7$, $Pb_2Sb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$ та $Hg_2Sb_2O_7$ (табл.3).

Таблиця 3. Деякі структурні дані та електронегативності компонентів сполук $A_2B_2O_7$

Сполука	$R_A, \text{ \AA}$	$R_B, \text{ \AA}$	R_A/R_B	X_A	X_B	$\Delta X' = X_B - X_A$	$\Delta X = X_O - \frac{X_A + X_B}{2}$
$Ca_2Sb_2O_7$	1,04	0,62	1,68	1,04	1,82	0,78	2,07
$Pb_2Sb_2O_7$	1,26	0,62	2,03	1,55	1,82	0,27	1,815
$Cd_2Sb_2O_7$	0,99	0,62	1,60	1,46	1,82	0,36	1,86
$Hg_2Sb_2O_7$	1,12	0,62	1,81	1,44	1,82	0,38	1,87

Примітка:

R_A – радіус катіону A^{2+} , \AA ;

R_B – радіус катіону B^{5+} , \AA ;

R_A/R_B – відношення радіусів катіонів A^{2+} та B^{5+} ;

X_A – електронегативність катіону A^{2+} ;

X_B – електронегативність катіону B^{5+} ;

$\Delta X'$ – різниця електронегативностей катіонів B^{5+} та A^{2+} ;

ΔX – електронегативність тернарної сполуки;

X_O – електронегативність оксигену.

Сполуки $Ca_2Sb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$, $Hg_2Sb_2O_7$ за своїми значеннями R_A/R_B входять в інтервал $1,43 \leq R_A/R_B \leq 1,8$ стійкості пірохлору і для них реалізується така структура. Таким чином, згідно приведеного критерію за співвідношенням R_A/R_B стійкою буде пірохлорна структура $Ca_2Sb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$,

$Hg_2Sb_2O_7$. За критерієм електронегативності плумбуму, кадмію та меркурію їх антимонати не повинні утворювати стійкі веберитні структури.

Згідно приведених критеріїв $Ca_2Sb_2O_7$ може існувати як у пірохлорній, так і

веберитній структурі, що і реалізується в дійсності при нормальному тиску.

Стибат кадмію $Cd_2Sb_2O_7$, який в основному існує у пірохлорній структурі, дуже важко одержується в структурі вебериту [31, 32]. Близький аналог стибату кадмію - $Hg_2Sb_2O_7$ утворює виключно пірохлорну структуру, що витікає із вищенаведених критеріїв. Веберитна структура реалізувалася б при високій температурі, але для таких умов сполука стає термодинамічно нестійкою, що є специфікою ртутних сполук взагалі.

Що стосується $Pb_2Sb_2O_7$, то незважаючи на те, що згідно цих критеріїв прогнозувати пірохлорну та веберитну структуру не можна, в реальній дійсності при температурах, нижчих 1293 К, стабільною буде пірохлорна структура, а вище цієї температури – веберитна. Цю аномалію для $Pb_2Sb_2O_7$ можна пов'язати із високою енергією ковалентних зв'язків у даній сполуці.

Проведені розрахунки вказують на те, що для даних сполук характер хімічного зв'язку більш ковалентний, ніж для $Ca_2Sb_2O_7$, а частка іонної складової досягає ~56%.

Література

1. Зенковец Г.А., Оленькова И.П., Тарасова Д.В. Структуры, синтез и физико-химические свойства оксидов сурьмы //Изв. СО АН СССР. Сер. хим.-1986.-Т.4, №11.-С.53-61.
2. Семрад О.О., Кун С.В., Мілян П.М. Спосіб одержання складних ртутьвмісних оксидів.- Патент України №17230А від 01.04.1997 (явочний патент №95041517 від 04.04.1995).
3. Уманский М.М. Аппаратура рентгено-структурных исследований. - М.: Физ.-мат. лит., 1960. - 346 с.
4. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. - М.: Металлургия, 1969. - 496 с.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Пер. с англ. - М.: Мир, 1972. - 384 с.
6. Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: Наука, 1969. - 395 с.
7. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. - Казань: Изд-во Казанского университета, 1967. - 219 с.
8. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В., Ворошилов Ю.В., Соломон А.М. Дослідження системи $PbO-Sb_2O_3$ і властивості проміжкової фази $PbSb_2O_4$ //Наукові праці ІЕФ'96, 18-19 квітня 1996 р., Ужгород.-С.224-228.
9. Мілян П.М., Марійчук Р.Т., Семрад О.О., Бунда В.В., Кун С.В. Одержання і дослідження складних оксидів в системах $Hg(Pb)-Sb-O$, $Y-Ba-Cu-O-F$ з сегнетоелектричними та надпровідними властивостями //Тез.доп. XIV Укр. конф. з неорг. хімії, 10-12 вересня 1996 р., Київ.-С.156.
10. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В., Соломон А.М., Пуга П.П. Фізико-хімічна взаємодія в системі $Pb-Sb-O$ //Науковий вісник УжДУ. Серія "Хімія".-1997.-Вип.2.-С.30-31.
11. П.М.Мілян, Е.Е.Семрад, С.В.Кун. Синтез и свойства некоторых соединений системы $Pb-Sb-O$ //Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвящ. 250-летию отечественной хим.науки, 25-29 мая 1998 г., Санкт-Петербург, Россия.- С.204.
12. Мілян П.М. Одержання і властивості антимонатів свинцю //Матеріали конференції (ЕПАК'98), присвяченої 80-річчю Національної академії наук України "Елементарні процеси в атомних системах", 14-15 жовтня 1998 р., Ужгород.-С.133-135.

13. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Синтез та деякі властивості сполуки $PbSb_2O_5$ //Науковий вісник УжДУ. Серія "Хімія".-1999.-Вип.4.-С.6-8.
14. Szemrád Emil, Milyán Péter, Marijcsuk Ruszlán. Ferroelektromos és Szupravezető oxidkerámiák előállítása és tulajdonságai //A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei Tudományos Testülete tudományos üléseinek előadás-Összefoglalói. Nyíregyháza, 1999.- S.33-34.
15. Мілян П.М. Фізико-хімічна взаємодія в системах $Pb(Hg)\text{-}Sb\text{-}O$ //Програма і тези доповідей Х-ої наук.-техн. конф. "Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки", 26-29 вересня 2000 р., Ужгород.- С.137.
16. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Фазові рівноваги в системі $Pb\text{-}Sb\text{-}O$ //Тез. наук. доп. 50-ї наук. конф. проф.-викл. складу УжДУ, секція хім.наук, 7-8 лютого 1996 р., Ужгород.- С.21.
17. Семрад О.О., Ворошилов Ю.В., Мілян П.М., Кун С.В., Студеняк Я.І., Гамник А.М. Антимонати двохвалентних металів //Науковий вісник УжДУ. Серія "Хімія".-1996.-Вип.1.-С.3-6.
18. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Складні оксиди і сульфідні свинцю та стибію //Тез. доп. IX наук.-техн. конф. "Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халько-галогенідів", 7-10 жовтня 1998 р., Ужгород.- С.76.
19. Szemrád Emil, Milyán Péter, Kun István. Fázisegyensúlyok a $Hg\text{-}Sb\text{-}O$ és $Pb\text{-}Sb\text{-}O$ rendszerekben //Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei Tudományos Testülete 1996. évi tudományos ülésén elhangzott előadások összefoglalói. Nyíregyháza, 1996.-S.121.
20. Мілян П.М., Семрад О.О., Кун С.В. Рентгенофазове дослідження поліморфних модифікацій $Pb_2Sb_2O_7$ //Тез. доп. наук. конф., присв. 50-річчю хімічного. факультету УжДУ, 27 листопада 1996 р., Ужгород.-С.21-22.
21. Milyan P.M. ad. al. Segnetoelectric properties of $Pb_2Sb_2O_7$ //3-rd General conference of the Balkan physical union, 2-5 September 1997, Cluj-Napoca, Romania.- P.116.
22. Мілян П.М. та ін. Піроантимонат свинцю (II) - сегнетоелектричний матеріал //Міжн. шк. - конф. з акт. пит. фізики напівпровідн. Тези доповідей, 23-30 червня 1999 р., Дрогобич, Україна.- С.114.
23. Milyan P.M., Semrad E.E., Kun S.V. Investigation of complex oxides in the $Pb\text{-}Sb\text{-}O$ system //Український хімічний журнал.-1999.-Т.65, №7-8.-С.11-13.
24. Burchard G., Rudorff W. Zur Frage nach der Existenz eines kubischen Pyrochlors $Pb_2Sb_2O_7$ //Z. anorg. allg. chem.-1978.-Bd.447, №1.-S.149-152.
25. Уразов Г.Г., Сперанская Е.И. Взаимодействие окиси свинца с окислами сурьмы //ЖНХ.-1956.-Т.1, №6.-С.1418-1429.
26. Gerlach T., Hennig U., Kurz R., Pawlek F. Beitrag zur Kenntnis des Systems Blei-Antimon-Sauerstoff //Metall.-1968.-Bd.22, №1.-S.15-24.
27. Буш А.А., Веневцев Ю.Н. Фазовая диаграмма системы $PbO\text{-}Sb_2O_3$ в присутствии кислорода воздуха, получение монокристаллов фаз этой системы //ЖНХ.-1978.-Т.23, №8.-С.2195-2201.
28. Magneli A. The crystal structure of lead metantimonate and izomorphous compound //Ark. Kemi. Min. Geol.-1941.-Bd.15B, №3.-S.1-6.
29. Мілян П.М., Семрад О.О. та ін. Фазові рівноваги в потрійній системі $Hg\text{-}Sb\text{-}O$ //Наукові праці ІЕФ'96, 18-19 квітня 1996 р., Ужгород.-С.229-233.
30. Мілян П.М., Семрад О.О. Фазові рівноваги в системі $HgO\text{-}Sb_2O_3$ //Фізика і хімія твердого тіла.-2001.-Т.2, №1.-С.95-98.
31. Лопатин С.С. Фазовые равновесия в фрагментах четверных оксидных систем $AO\text{-}A_2O_3\text{-}BO_2\text{-}B_2O_5$ и исследование некоторых свойств обнаруженных соединений (А-Pb, Ca, Sr, Ba; А'-Al, Ga, Fe; В-Ti, Zr, Hf, Sn; В'-Nb, Ta, Sb).- Дисс.....канд.хим.наук, Ростов-на-Дону, 1983.- 155 с.
32. Burchard G., Rüdorff W. New Oxides with Weberite Structure //Z. anorg. allgem. chem.-1979.-Bd.454, №7.-S.107-112.

ANALYSIS OF PHASE CREATION AND PROPERTIES OF THE COMPOUNDS EXISTING IN THE SYSTEMS $Pb(Hg)\text{-}Sb\text{-}O$

Milyan P.M., Semrad E.E.

In this work we discuss and systematize the obtained results: the peculiarities of phase creation are considered, and comparison of the systems $Pb\text{-}Sb\text{-}O$ and $Hg\text{-}Sb\text{-}O$ is done. Influence of electron structure of the atoms A and B, their electronegativity, radii of A^{2+} and B^{5+} , the type of chemical bonding, thermodynamic stability upon the structure and properties of the $A_2B_2O_7$ compounds have been shown.