

УДК 546.863 + 546.865 + 548.3

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА Sb_6O_{13}

Сідей В.І., Кун Г.В., Милян П.М., Семрад О.О.

Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла

Із шести відомих бінарних фаз системи $Sb-O$ ($\alpha-Sb_2O_3$, $\beta-Sb_2O_3$, $\alpha-Sb_2O_4$, $\beta-Sb_2O_4$, Sb_6O_{13} , Sb_2O_5 [1]) кристалічна структура Sb_6O_{13} залишається найменш вивченою. Так, єдина робота, присвячена вивченню кристалічної структури згаданої фази, була опублікована ще в 1972 році. Stewart *et al.* [2] встановили, що сполука Sb_6O_{13} кристалізується в кубічному структурному типі пірохлору [3,4]. Уточнення кристалічної структури Sb_6O_{13} проводилось методом найменших квадратів за інтегральними інтенсивностями 20 однозначно проіндексованих рефлексів рентгенівської порошкограми; до шести уточнюваних параметрів належали масштабний множник, позиційний параметр $x(O1)$ та чотири теплові параметри окремих атомів – $V_{iso}(Sb1)$, $V_{iso}(Sb2)$, $V_{iso}(O1)$ і $V_{iso}(O2)$. Слід, однак, зауважити ряд недоліків зазначеної роботи [2]. По-перше, співвідношення "число спостережень : число уточнюваних параметрів" у вищезгаданій роботі було замалим ($20/6 = 3.333$) для надійного визначення структурної моделі. По-друге, два теплові параметри з чотирьох одержаних в роботі [2] мали зависокі значення (6.2 \AA^2 для $Sb1$ та 11.8 \AA^2 для $O2$), і цей факт може означати або серйозну систематичну похибку в експерименті, або ж суттєво нижчі значення реальних факторів заповненості позицій атомів $Sb1$ і $O2$ (для обох цих атомів Stewart *et al.* [2] прийняли половинне заповнення позиції, що призводить до стехіометрії " Sb_6O_{13} "). По-третє, автори вищезгаданої роботи уточнювали структуру Sb_6O_{13} за допомогою спеціально написаної для конкретного дослідження (*ad hoc*) програми, надійність якої перевірити наразі неможливо.

З огляду на вищезгадане, ми вирішили повторити дослідження кристалічної структури сполуки Sb_6O_{13} самостійно; і головною метою цієї нашої роботи є представлення результатів, одержаних методом інтегральних інтенсивностей рефлексів порошкограми [5].

Для надійного визначення кристалічної структури Sb_6O_{13} ми вирішили: (i) зменшити число уточнюваних параметрів до трьох (масштабний множник, позиційний параметр $x(O1)$ та загальний тепловий параметр); (ii) для уточнення структури застосувати відому програму SHELXL-97 [6], що дозволяє використовувати в розрахунках не лише однозначно проіндексовані рефлекси, але й добре розділені складні піки порошкограм (тобто ті піки, що складаються з кількох рефлексів різних індексів).

Слід зауважити, що рентгенівські дослідження оксидних сполук, що містять т.з. "важкі" елементи (зокрема, Стилій), зазвичай не дозволяють прецизійно визначати позиції атомів Оксигену, оскільки розсіювання рентгенівського випромінювання атомами Оксигену є досить слабким в порівнянні з атомами "важких" елементів (за наявності серйозного наукового й практичного інтересу, для прецизійного визначення структури таких сполук використовують дуже коштовні дифракційні експерименти за участю нейтронного чи синхротронного випромінювання). Через це ми не очікували, що одержані нами результати (див. нижче) стануть суттєвим вдосконаленням структурної моделі сполуки Sb_6O_{13} . Однак, ми переконані, що порівняння й статистична обробка результатів кількох незалежних структурних досліджень Sb_6O_{13} (включно з

цим нашим дослідженням) дозволить одержати більш об'єктивну картину щодо реальної структури вищезгаданої сполуки.

Таблиця 1. Експериментальні умови та кристалографічні дані сполуки Sb_6O_{13}

Симетрія; просторова група	Кубічна; Fd-3m (No.227)
Параметр ґратки	$a=10.302(2) \text{ \AA}$
Об'єм елементарної комірки	$V=1093.4(4) \text{ \AA}^3$
Молярна маса	$M=938.5 \text{ г/моль}$
Число формульних одиниць в елементарній комірці	$Z=4$
Розрахована густина	$D_c=5.70 \text{ г/см}^3$
Температура експерименту	$T=293(2) \text{ К}$
Тип випромінювання; довжина хвилі	$CuK\alpha; \lambda=1.5419 \text{ \AA}$
Число позицій атомів	4
Число уточнюваних параметрів	3
Число спостережуваних рефлексів	16
Число незалежних рефлексів	16
Тип уточнення	Повноматричний МНК по F^2
Вагова схема	$w=1/\sigma^2(F_o^2)$
R1; wR2 (всі дані)	0.0520; 0.0368
R1; wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0520; 0.0368
Goof (F^2)	1.172
Найбільші "пік" і "яма" різниці електронної густини	$+0.29 \text{ е/\AA}^3; -0.30 \text{ е/\AA}^3$

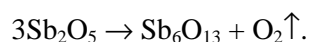
Таблиця 2. Координати, правильні системи точок (ПСТ), загальний тепловий фактор і ступені заповненості позицій (СЗП) атомів у структурі Sb_6O_{13}

Атом	ПСТ†	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}(\text{Å}^2)$	СЗП
Sb1 (Sb^{3+})	16d	1/2	1/2	1/2	0.43(14)	0.5
Sb2 (Sb^{5+})	16c	0	0	0	>>	1
O1 (O^{2-})	48f	0.329(3)	1/8	1/8	>>	1
O2 (O^{2-})	8b	3/8	3/8	3/8	>>	0.5

† – при альтернативному виборі початку координат [4], позиції атомів можна представити як Sb1 (16c) 0 0 0; Sb2 (16d) 1/2 1/2 1/2; O1 (48f) 0.421(3) 1/8 1/8; O2 (8a) 1/8 1/8 1/8.

Експериментальна частина

Синтез сполуки Sb_6O_{13} . Сполуку Sb_6O_{13} синтезували шляхом розкладу [7] реактиву Sb_2O_5 марки "ХЧ" при температурі $\sim 870 \text{ К}$ ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) протягом 24 годин. При цьому відбувалася хімічна реакція:



Синтез здійснювали в алундовому тиглі на повітрі. Після завершення синтезу зразок зберігався у вакуумі.

Структурне дослідження сполуки Sb_6O_{13} . Порошкограму сполуки Sb_6O_{13} одержано на дифрактометрі ДРОН-3М (випромінювання $CuK\alpha$, Ni-фільтр, $\lambda=1.5419 \text{ \AA}$; діапазон кутів 2θ $12 \div 110^\circ$). Інтегральні інтенсивності 16 окремих піків порошкограми і значення кутів 2θ цих піків були визначені за допомогою програми XFIT [8]; індексування одержаної порошкограми здійснювалось за допомогою програми PowderCell 2.4 [9]; параметр ґратки $a=10.302(2) \text{ \AA}$ структури Sb_6O_{13} був розрахований за допомогою

програми UnitCell [10]. Інтегральні інтенсивності піків були скоректовані для врахування ефектів Лоренца й поляризації [5], і одержані величини були використані як експериментальний масив даних для уточнення кристалічної структури Sb_6O_{13} повноматричним методом найменших квадратів (МНК) за допомогою програми SHELXL-97 [6].

Таблиця 3. Вибрані міжатомні відстані (Å) в структурі Sb_6O_{13}

Sb1–O2 (×2)	2.2304(4)
Sb1–O1 (×6)	2.533(18)
Sb2–O1 (×6)	1.995(11)

Кристалграфічні дані сполуки Sb_6O_{13} зібрані в Таблиці 1; координати атомів, значення загального теплового фактору, а також ступені заповненості позицій (СЗП) атомів подані в Таблиці 2; вибрані значення міжатомних відстаней структури Sb_6O_{13} подані в Таблиці 3. Розрахована різницева карта електронної густини не виявила жодного суттєвого "піку" (максимальне значення $0.29 \text{ e}/\text{Å}^3$) чи "ями" (максимальне значення $-0.30 \text{ e}/\text{Å}^3$), і цей факт свідчить про досить високу надійність одержаної нами структурної моделі Sb_6O_{13} .

Обговорення результатів

Ідеальна структура пірохлору [3,4] характеризується кубічною просторовою групою Fd-3m та стехіометрією $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$, де А – крупний катіон низької валентності, В – менший за розмірами катіон високої валентності, здатний утворювати координаційні октаедри $[\text{BX}_6]$ з аніоном Х. Зазвичай в ролі аніона Х виступає O^{2-} , тоді як аніоном Y може бути O^{2-} , OH^- чи F^- . Число формульних одиниць $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ в елементарній комірці пірохлору рівне восьми, $Z=8$.

Існує кілька різних способів вибору початку координат для структури ідеального пірохлору [4]. Таблиця 2 (з відповідною ремаркою) містить два

найпоширеніші способи представлення координат атомів структурного типу ідеального пірохлору, в яких початок координат збігається з атомом В (власне Таблиця 2) чи з атомом А (ремарка до Таблиці 2).

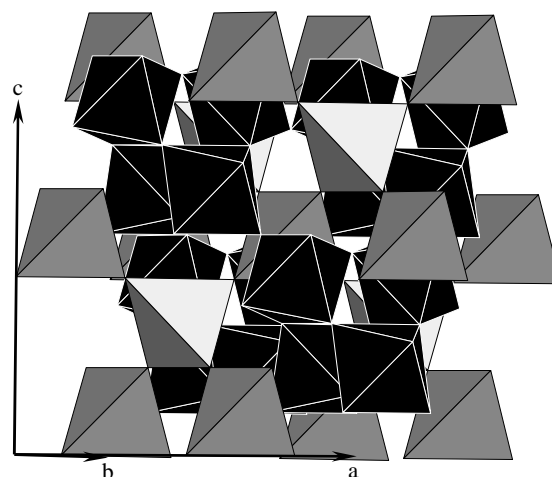


Рис. 1. Структура ідеального пірохлору: каркас $\{\text{BX}_3\}$ (октаедри чорного кольору) і $\{\text{A}_2\text{Y}\}$ (тетраедри сірого кольору).

Структуру ідеального пірохлору формують два взаємопроникні каркаси $\{\text{BX}_3\}$ (чи $\{\text{B}_2\text{X}_6\}$) і $\{\text{A}_2\text{Y}\}$ (див. Рис. 1). Кожен поліедр $[\text{BX}_6]$ з'єднується вершинами з шістьма сусідніми поліедрами цього ж типу, утворюючи тривимірний каркас $\{\text{BX}_3\}$. Атоми Y не належать до координаційного оточення атомів В; з чотирма сусідніми атомами А вони формують координаційні тетраедри $[\text{YA}_4]$, котрі, з'єднуючись вершинами між собою, утворюють каркас $\{\text{A}_2\text{Y}\}$.

Окрім сполук зі структурою ідеального пірохлору, існує чимало т.з. "дефектних" пірохлорних структур, в яких атоми А і/або Y відсутні взагалі або ж мають ступені заповненості позицій менші від 1. Вакансії для позицій атомів В та Х не характерні, і каркас $\{\text{BX}_3\}$ характеризується доволі високою міцністю й жорсткістю. Останній факт дозволяє стверджувати, що найголовнішою особливістю пірохлорних структур є саме каркас $\{\text{BX}_3\}$, вільний

простір якого може заповнюватись порізному (як окремими атомами чи окремими групами атомів, так і суцільним каркасом $\{A_2Y\}$).

Більш детальну інформацію щодо пірохлорних структур можна знайти в оглядовій статті [4].

Сполука Sb_6O_{13} належить до вищезгаданих "дефектних" пірохлорних структур; позиції атомів А і Y в цій структурі заповнені лише наполовину. Структурна формула цієї сполуки (з огляду на ідеальну структуру пірохлору) може бути представлена як $Sb^{3+}Sb^{5+}_2O_6O'_{0.5}$; структура Sb_6O_{13} містить жорсткий каркас $\{BX_3\}$ (тобто $\{Sb^{5+}O_3\}$), однак каркас $\{A_2Y\}$ (тобто $\{Sb^{3+}_2O'\}$) є не суцільним, а фрагментованим внаслідок половинного заповнення позицій атомів А (Sb^{3+}) і Y (O').

Насамкінець варто відмітити, що спостережувані міжатомні відстані $Sb^{5+}-O$ каркасу сполуки Sb_6O_{13} (~ 1.99 Å) добре узгоджуються з сумою ефективних іонних радіусів [11] 6-координованого іону Sb^{5+} (0.60 Å) та 4-координованого іону O^{2-} (1.38 Å) [остання величина зазвичай розглядається як "середній" ефективний іонний радіус O^{2-} в кристалічних структурах]. Хороше узгодження між вищезгаданою сумою ефективних іонних радіусів та спостережуваними міжатомними відстанями $Sb^{5+}-O$ є додатковим свідченням надійності одержаної структурної моделі Sb_6O_{13} . Порівняння інших важливих міжатомних відстаней структури Sb_6O_{13} (Таблиця 3) із сумами радіусів відповідних іонів не має сенсу через часткове заповнення як мінімум однієї з позицій атомів, що беруть участь у хімічному зв'язку; тобто "спостережувані" міжатомні

відстані в цьому випадку не відповідають фізичній реальності.

Література

1. Asryan N.A., Alikhanyan A.S., Nipan G.D. Specifics of sublimation of antimony oxides // Dokl. Phys. Chem. – 2003. – V.392. – P.221–226.
2. Stewart D. J., Knop O., Ayasse C., Woodhams F.W.D. Pyrochlores. VII. The oxides of antimony: an X-ray and Mössbauer study // Canad. J. Chem. – 1972. – V.50. – P.690–700.
3. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry (4th ed.) – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 1110 p.
4. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores – a review // Prog. Solid State Chem. – 1983. – V.15. – P.55–143.
5. Ковба Л.М. Рентгенографія в неорганічеській хімії. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
6. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. – 2008. – V.A64. – P.112–122.
7. Abe M., Sudoh K. The thermal decomposition of crystalline antimonite(V) acid // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1982. – V.55. – 615–616.
8. Coelho A.A., Cheary R.W. XFIT (Version 4.2), X-ray Line Profile Fitting Program, School of Physical Sciences, University of Technology, Sydney, Australia, 1996.
9. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffraction. – 1998. – V.13. – P.256–259.
10. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics // J. Appl. Crystallogr. – 1997. – V.30. – P.84.
11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Crystallogr. – 1976. – V.A32. – P.751–767.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF Sb_6O_{13}

Sidey V.I., Kun H.V., Milyan P.M., Semrad O.O.

The crystal structure of Sb_6O_{13} has been refined from the integrated intensities of the peaks of the X-ray powder diffraction pattern. Sb_6O_{13} crystallizes in the cubic defect pyrochlore structure, space group Fd-3m, $a=10.302(2)$ Å, $Z=4$.