

Die Kristallstruktur von Antimon(V)-oxid

VON MARTIN JANSEN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität, D-63 Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 21. Juli 1978; angenommen am 5. Oktober 1978)

Abstract

Single crystals of Sb_2O_5 were obtained by high oxygen pressure synthesis [$p(\text{O}_2) = 200 \text{ MPa}$]. The crystal structure has been refined by full-matrix least-squares procedures using diffractometer data to a final R value of 0.033 for 695 reflexions; the unit cell is monoclinic, space group $C2/c$, with dimensions $a = 12.646 (1)$, $b = 4.7820 (4)$, $c = 5.4247 (5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.91 (1)^\circ$. Sb_2O_5 is isostructural with $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ and consists of distorted-corner and edge-sharing SbO_6 octahedra; the crystal structure can be derived from the rutile-type structure. Sb_2O_5 exhibits a strong tendency for polysynthetic twinning.

Einleitung

Während As_2O_5 seit längerem bekannt ist und – freilich erst kürzlich – strukturanalytisch charakterisiert wurde (Jansen, 1977, 1978a), gelang erst jetzt die Synthese von reinem Sb_2O_5 (Schwarzmann, Rumpel & Berndt, 1977; Rumpel, Berndt, Adam & Schwarzmann, 1978; Jansen, 1978b). Die früheren Angaben (Swanson, Cook, Evans & de Groot, 1960) über 'Sb₂O₅' (Gitterkonstanten, Zuordnung zum Pyrochlortyp) beziehen sich auf Präparate, die bei Versuchen zur Entwässerung von 'Antimon(V)-säure' entstehen; diese enthalten jedoch neben Wasser stets partiell dreiwertiges Antimon (Stewart, Knop, Ayasse & Woodhams, 1972). Struktur und Zusammensetzung (bzw. Homogenitätsbereiche) solcher Stoffe sind im Detail noch unbekannt.

Die im folgenden mitgeteilte Strukturanalyse sichert die Existenz von Sb_2O_5 . Sie liefert darüber hinaus einen Beitrag zum Verständnis der verwickelten kristallchemischen Befunde an den Modifikationen von Nb_2O_5 . Bezüglich des Wirkungsradius der Kationen M^V ist ja Antimon das dem Niob ähnlichste Hauptgruppenelement.

Experimentelles

Sb_2O_5 lässt sich nur unter Anwendung hoher Sauerstoffdrucke darstellen. Als Ausgangsmaterialien sind Sb_2O_3 (Valentinit), $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Cervantit) oder die durch

Tabelle 1. Sb_2O_5 , kristallographische Daten

$a = 12,646 (1) \text{ \AA}$	Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15)
$b = 4,7820 (4)$	Molvolumen = 47940 mm^3
$c = 5,4247 (5)$	Molekulargewicht = 323,5
$\beta = 103,91 (1)^\circ$	$D_m = 6,7 \text{ Mg m}^{-3}$
$Z = 4 (\text{Sb}_2\text{O}_5)$	$D_x = 6,75 \text{ Mg m}^{-3}$
$F(000) = 528$	Kristalldurchmesser $\approx 0,07 \text{ mm}$
$\mu(\text{Mo K}\alpha) = 15,66 \text{ mm}^{-1}$	

Hydrolyse von frisch destilliertem SbCl_5 erhaltenen Antimon(V)-oxidhydrate gleichermaßen geeignet. Erhitzt man solche Stoffe im Korundfingertiegel unter hohen Sauerstoffdrücken [Edelstahlautoklav, $p(\text{O}_2) = 200 \text{ MPa}$, $T = 873 \text{ K}$, Reaktionsdauer = 36 h], so erhält man Sb_2O_5 in Form homogener, mikrokristalliner, gelber Pulver, die an der Luft keine Veränderung zeigen. Geht man von wasserfreien Oxiden aus, so ist die Züchtung von Einkristallen langwierig und führt meist nur zu winzigen Exemplaren. Wasser wirkt stark mineralisierend: bei Zusatz von etwa zehn Molprozent H_2O zum jeweiligen Ausgangsoxid werden bereits nach sieben Tagen [$T = 1073 \text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 200 \text{ MPa}$, Korundtiegel] kompakte, angenähert kugelförmige Kristalle erhalten, deren Durchmesser zwischen 0,01 und 0,08 mm liegen.

Zur Bestimmung der Lauegruppe und der Abmessungen der Elementarzelle wurde ein vollständiger Satz von Film aufnahmen verwendet; die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer [PW 1100, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$, Abtastbreite und -geschwindigkeit $1,0^\circ$ und $0,06^\circ \text{ s}^{-1}$, ω -Abtastung, 1368 Reflexe hkl , hkl , hkl und hkl mit $I > \sigma(I)$]. Nach der Datenreduktion [Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption (Kugelkorrektur), nachfolgend Mittelung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe] verblieben 695 unabhängige Strukturparameter. Die Gitterkonstanten (vgl. Tabelle 1) wurden durch Ausgleichsrechnung über 41 Reflexe einer Guinieraufnahme bestimmt (Tiefquarz als interner Standard).

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Im Verlaufe der Strukturuntersuchungen erwiesen sich alle anfangs ausgewählten Kristalle als polysynthetisch

verzwillingt. Daher wurde zunächst die 'mittlere Struktur' eines solchen Zwillingkristalls bestimmt (Jansen, 1978b). Diese lässt sich in einer Elementarzelle mit den Abmessungen $a' = 14,55$ (1), $b' = 4,782$ (2), $c' = 22,89$ (1) Å, $\beta' = 90,0$ (1)° beschreiben, die sich über die Transformationsmatrix $102/0\bar{1}0/10\bar{3}$ von der Gitterbasis \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} eines Einkristalls von Sb_2O_5 (vgl. Tabelle 1) ableitet. In Fig. 1 ist eine Projektion der 'mittleren Struktur' längs [010] wiedergegeben; ihr entnimmt man, dass alle Sauerstofflagen und $\frac{2}{3}$ der Antimonpositionen in den beiden Orientierungen praktisch übereinstimmen. Die Zwillinglamellen lassen sich durch eine zweizählige Drehachse längs [102] (bezogen auf die Basis \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) aufeinander abbilden. Aus den Besetzungsfaktoren der 'aufgespalteten' Antimonlagen geht hervor, in welchem Verhältnis die beiden verschiedenen Orientierungen am Aufbau des jeweils untersuchten polysynthetischen Zwilling beteiligt sind. Dieses Verhältnis wurde an drei aus demselben Reaktionsprodukt isolierten Kristallen jeweils zu 0,57:0,43, 0,72:0,28 und 0,89:0,11 bestimmt. Wie aufgrund der Schwankungen in dem Anteil der Domänenarten von Kristall zu Kristall zu erwarten, waren in derselben Probe auch vereinzelt Einkristalle

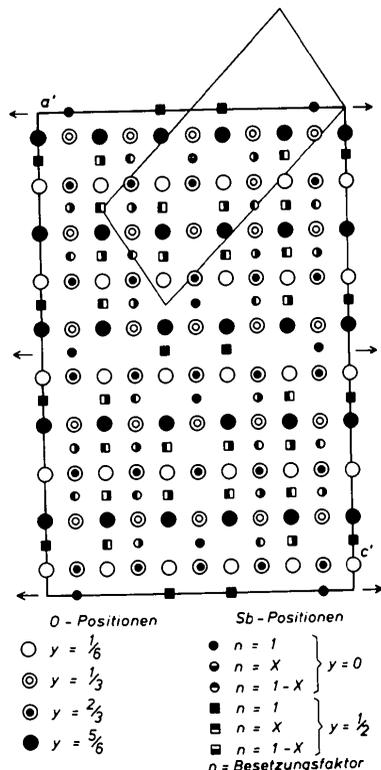


Fig. 1. Projektion der 'mittleren Struktur' von verzwillingtem Sb_2O_5 längs [010]. Die Lage der zweizähligen Achsen, die die 'Individuen' aufeinander abbilden, ist durch Pfeile angedeutet; zur Verdeutlichung der Beziehungen zwischen \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} und \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}' ist die 'wahre Zelle' ebenfalls eingezeichnet.

von Sb_2O_5 enthalten. Die Angaben zur Datensammlung und Parameterverfeinerung sowie diejenigen in Tabelle 1 beziehen sich auf die Untersuchungen an einem dieser Einkristalle.

Das Strukturmodell wurde von der 'gemittelten Struktur' abgeleitet und unabhängig davon anhand der Pattersonsynthese überprüft. Die Verfeinerung der Ortsparameter und der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vollständige Matrix) endete mit einem konventionellen R -Wert von 4,42% für alle (695) Reflexe. In diesem Stadium der Verfeinerung zeigte eine Varianzanalyse die grössten Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren für intensitätsstarke, niedrig indizierte Reflexe, und zwar stets mit $F_c > F_o$. Eine empirische Extinktionskorrektur entsprechend $F_c(\text{korr.}) = F_c(1 - x \times 10^{-7} \times F_c^2/\sin \theta)$ mit $x = 4,52$ verringerte die Standardabweichungen und erniedrigte $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ auf 0,033, $R_w = \sum w^{1/2}(|F_o| - |F_c|)/\sum w^{1/2}|F_o|$ betrug 0,036. Die Parameter k und g des verwendeten Wichtungsschemas $w = k/[\sigma^2(F_o) + gF_o^2]$ wurden gegen Ende der Verfeinerung freigegeben; sie konvergierten gegen $k = 0,78$ und $g = 0,0014$. Atomformfaktoren und Korrekturen bezüglich der anomalen Dispersion wurden den Arbeiten von Cromer & Mann (1968) und Cromer & Liberman (1970) entnommen. Die Strukturrechnungen wurden mit eigenen Programmen und dem System *SHELX 76* (Sheldrick, 1976) durchgeführt; Tabelle 2 enthält die Strukturparameter.*

Diskussion

In Sb_2O_5 weist Antimon gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl 6 auf (vgl. Tabelle 3); der mittlere Abstand Sb—O beträgt 1,992 Å und ist damit etwas grösser als die Summe der Ionenradien (1,96 Å) nach Shannon (1976). Das SbO_6 -Polyeder lässt sich stark idealisierend als Oktaeder beschreiben. Antimon ist deutlich aus dem Oktaederzentrum in Richtung auf das

* Die Liste der Strukturfaktoren, die Pulverdaten von Sb_2O_5 , und die Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33987: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. Ortsparameter und B -Werte des Debye-Waller Faktors $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$

	x	y	z	B (Å ²)
Sb	8(f) 0,13784 (2)	0,24090 (4)	0,27977 (5)	0,553 (8)
O(1)	8(f) 0,2971 (3)	0,0799 (6)	0,3752 (6)	0,73 (10)
O(2)	8(f) 0,3971 (3)	0,4147 (7)	0,0510 (6)	0,76 (11)
O(3)	4(e) 0	0,4194 (9)	0,25	0,75 (14)

Dreieck O(3), O(2^v), O(2^{vi}) herausgerückt; ein ähnlicher Befund wurde auch für die triklin Modifikation von WO₃ mitgeteilt (Diehl, Brandt & Salje, 1978). Anders als im Falle von WO₃ (alle O mit der Koordinationszahl 2 gegenüber W) dürfte die Verzerrung bei Antimon(V)-oxid wenigstens zum Teil auf die unterschiedlichen Koordinationszahlen von Sauerstoff (2 und 3) zurückgehen, die aus der verschiedenen Funktion von O(1) im Vergleich zu O(2) und O(3) bei der Verknüpfung der Oktaeder resultieren: wie aus der Zusammensetzung SbO_{2,5} und der Koordinationszahl 6 von Antimon gegenüber Sauerstoff folgt, sollten die SbO₆-Oktaeder sowohl über gemeinsame Ecken als auch über gemeinsame Kanten verknüpft sein. Solche Kristallstrukturen kann man je nach dem dominierenden Strukturelement als aus Blöcken mit eckenverknüpften Oktaedern ('ReO₃-Blöcke'), die ihrerseits über gemeinsame Oktaederkanten verknüpft sind, aufgebaut auffassen (MO_{3-x}), oder aber vom Rutiltyp ableiten, indem man die

Koordinationszahl von Sauerstoff teilweise von 3 auf 2 erniedrigt, also Kantenverknüpfung in Eckenverknüpfung überführt (MO_{2+x}). Beide Möglichkeiten sind bereits ausführlich diskutiert worden (Wadsley & Andersson, 1970; Andersson & Galy, 1970). Zur Beschreibung der Kristallstruktur von Sb₂O₅ scheint die Ableitung vom Rutiltyp besonders geeignet, da sie nahezu unveränderte Ausschnitte aus der Rutilstruktur enthält (vgl. Fig. 2). Diese stellen parallel zur (101)-Ebene der Rutilstruktur geschnittene Schichtpakete dar, deren Mächtigkeit durch zwei kantenverknüpfte Oktaeder bestimmt ist. Die Verknüpfung der Schichten zum dreidimensionalen Verband erfolgt über gemeinsame Oktaederecken [O(3)]. Für die Anionen ergibt sich auf diese Weise eine verzerrte hexagonal-dichte Packung [Stapelung parallel (201)].

Sb₂O₅ ist das erste Beispiel für ein Pentoxid der 5.-Hauptgruppe, das mit dem entsprechenden Oxid eines Nebengruppenelementes, nämlich B-Nb₂O₅ (Laves, Petter & Wulf, 1964), isotyp ist. B-Nb₂O₅ besitzt von allen bisher bekannten Modifikationen die höchste Bildungswärme und die grösste Dichte. Für die Ausbildung dieses Strukturtyps, der bisher nur bei B-Nb₂O₅ beobachtet wurde, sind – wie nunmehr offensichtlich – keine spezifischen Eigenschaften von Nb^V verantwortlich. Ob eine ähnliche Aussage auch bei den für Nioboxide eher charakteristischen Blockstrukturen von z.B. P-, N-, T-, R-, H- oder M-Nb₂O₅ (vgl. Schäfer, Gruehn & Schulte, 1966; Hibst & Gruehn, 1978) zutrifft, ist noch ungeklärt. Bislang ergaben sich keine Anhaltspunkte, dass auch von Sb₂O₅ Modifikationen mit 'Blockstrukturen' auftreten. Hinderlich bei Versuchen zur Darstellung weiterer Sb₂O₅-Formen ist, dass der Autoklav aus Sicherheitsgründen nicht abgeschreckt werden kann. Auch ist es noch nicht möglich, die Darstellungsbedingungen ähnlich fein zu variieren bzw. einzustellen wie bei der Abscheidung von z.B. Nb₂O₅ aus der Gasphase (Chemischer Transport).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die vorliegende Arbeit mit Sach- und Personalmitteln. Die verwendeten Autoklaven wurden dankenswerterweise in der Mechanischen Werkstatt des Instituts unter der Leitung von Herrn W. Schneider angefertigt; Herrn W. Scheld danke ich für die Mitarbeit bei den präparativen Untersuchungen.

Literatur

- ANDERSSON, S. & GALY, J. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 576–582.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DIEHL, R., BRANDT, G. & SALJE, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1105–1111.

Tabelle 3. Sb₂O₅, Abstände (Å) und Winkel (°)

Kennzeichnung der Symmetrieeoperationen in C2/c

- | | |
|--|---|
| (i) $-x, -y, -z$ | (v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ |
| (ii) $-x, y, \frac{1}{2} - z$ | (vi) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ |
| (iii) $x, -y, \frac{1}{2} + z$ | (vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ |
| (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ | |

Sb–O(2 ^v)	1,894 (3)	O(1)–Sb ^v	2,043 (3)
–O(3)	1,912 (2)	–Sb ^{vi}	2,085 (3)
–O(2 ^{vi})	1,914 (3)	–Sb	2,102 (3)
–O(1 ^v)	2,043 (3)	O(2)–Sb ^v	1,894 (3)
–O(1 ^{vi})	2,085 (3)	–Sb ^{vi}	1,914 (3)
–O(1)	2,102 (3)	O(3)–Sb ⁱⁱ	1,912 (3)
		–Sb	1,912 (2)
O(1)–Sb–O(1 ^v)	77,1 (2)	O(2 ^v)–Sb–O(2 ^{vi})	96,1 (2)
O(1)–Sb–O(1 ^{vi})	86,3 (2)	O(2 ^v)–Sb–O(3)	95,7 (1)
O(1 ^v)–Sb–O(1 ^{vi})	86,2 (2)	O(2 ^{vi})–Sb–O(3)	95,4 (1)
O(1)–Sb–O(2 ^v)	94,6 (2)	Sb–O(1)–Sb ^v	102,9 (1)
O(1)–Sb–O(2 ^{vi})	84,3 (2)	Sb–O(1)–Sb ^{vi}	129,3 (1)
O(1 ^v)–Sb–O(2 ^v)	169,6 (2)	Sb ^v –O(1)–Sb ^{vi}	125,8 (1)
O(1 ^v)–Sb–O(2 ^{vi})	89,5 (2)	Sb ^v –O(2)–Sb ^{vi}	138,3 (1)
O(1 ^{vi})–Sb–O(2 ^v)	87,0 (2)	Sb–O(3)–Sb ⁱⁱ	127,0 (1)
O(1 ^{vi})–Sb–O(2 ^{vi})	170,4 (2)		
O(1)–Sb–O(3)	169,9 (1)		
O(1 ^v)–Sb–O(3)	92,8 (1)		
O(1 ^{vi})–Sb–O(3)	93,4 (1)		

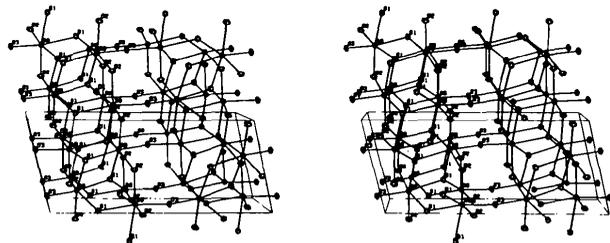


Fig. 2. Stereographische Darstellung der Kristallstruktur von Sb₂O₅ (ORTEP, Johnson, 1965).

- HIBST, H. & GRUEHN, R. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 137–154.
- JANSEN, M. (1977). *Angew. Chem.* **89**, 326–327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 314–315.
- JANSEN, M. (1978a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 5–12.
- JANSEN, M. (1978b). *Angew. Chem.* **90**, 141–142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 137.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LAVES, F., PETTER, W. & WULF, H. (1964). *Naturwissenschaften*, **51**, 633–634.
- RUMPEL, H., BERNDT, W., ADAM, K. & SCHWARZMANN, E. (1978). *Z. Naturforsch. Teil B*, **33**, 39–42.
- SCHÄFER, H., GRUEHN, R. & SCHULTE, F. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 28–41.
- SCHWARZMANN, E., RUMPEL, H. & BERNDT, W. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 617–618.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. of Cambridge, England.
- STEWART, D. J., KNOP, O., AYASSE, C. & WOODHAMS, F. W. D. (1972). *Can. J. Chem.* **50**, 690–700.
- SWANSON, H. E., COOK, M. I., EVANS, E. H. & DE GROOT, J. H. (1960). *Natl Bur. Stand. US Circ.* No. 539, Vol. 10.
- WADSLEY, A. D. & ANDERSSON, S. (1970). *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, pp. 1–58, Herausgeber J. D. DUNITZ & J. A. IBERS. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 542–546

Structure d'Hydrogéoorthophosphates de Thallium(I). II. Structure du Dihydrogéoorthophosphate de Thallium(I), TlH_2PO_4

PAR YVES ODDON ET AYMOND TRANQUARD

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, Université Claude Bernard Lyon I,
43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET GÉRARD PÈPE

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille
CEDEX 4, France

(Reçu le 24 mars 1978, accepté le 20 novembre 1978)

Abstract

Crystals of TlH_2PO_4 are monoclinic with cell parameters $a = 14.191$ (3), $b = 4.477$ (2), $c = 6.456$ (2) Å and $\beta = 91.70$ (3)°. The lattice seems to be C with the apparent symmetry group $C2$. The refinement of the structure in this space group leads to significant anomalies in the phosphate-ion geometry. The hydrogen-bond orientations involve disorder of the hydrogen-atom positions; crystals do not have the piezoelectric or ferroelectric properties which would imply a centrosymmetric structure. The refinement of the structure in space group $P2_1/a$ gives $R = 0.040$ for 614 independently measured reflections. The parameters obtained in this way agree with those for isotopic compounds.

Introduction

La détermination de la structure cristalline du dihydrogéoorthophosphate de thallium(I) par diffraction de rayons X a été entreprise afin de compléter les

analyses physico-chimiques effectuées sur ce composé (Huong, Couzi, Vignalou & Tranquard, 1975; Vignalou, Couzi, Tranquard & Huong, 1976) et en particulier de comprendre pourquoi ce composé est paraélectrique à température ambiante et ne présente pas de phase ferroélectrique comme KH_2PO_4 (Bacon & Pease, 1955) ou CsH_2PO_4 (Uesu & Kobayashi, 1976).

Le sel étudié est obtenu par action d'acide orthophosphorique sur du thallium très pur, en présence d'eau oxygénée (Tranquard, 1967). Les monocristaux utilisés pour les mesures de diffraction sont préparés par évaporation lente à température ambiante d'une solution aqueuse saturée en sel (des cristaux en forme d'aiguilles de cinq à six mm de long, 0,1 mm de diamètre se forment au bout de quelques jours).

Données radiocristallographiques

Les études radiocristallographiques préliminaires effectuées sur chambre de précession indiquent que la maille est monoclinique et des extinctions du type $h + k = 2n + 1$ sur hkl laissaient supposer un mode de réseau C .