

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ВОЛКОВА ЛЮДМИЛА МИХАЙЛОВНА

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРОСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (IV) СО СМЕШАННЫМИ ЛИГАНДАМИ

(Специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в Институте химии ДВНЦ АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, старший научный сотрудник В.И.Пахомов,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник А.А.Удовенко.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник В.В.Илюкин,
кандидат химических наук В.С.Сергиенко.

Ведущая организация — Институт неорганической химии СО АН СССР.

Защита диссертации состоится 11 июня 1980 г.
в 10 часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.01
в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР
по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат расослан 11 мая 1980 г.



Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

Аленчикова

И.Ф.Аленчикова

Актуальность работы. Проводимое в последнее время изучение физических свойств соединений сурьмы (Ш) все чаще приводит к обнаружению сегнетоэлектрических, ферроэластических и других практически ценных свойств, что делает их перспективными материалами для применения в различных областях современной техники. Поэтому весьма актуальным является выявление в соединениях сурьмы (Ш) взаимосвязи природы анионов, стехиометрии и стереохимии с целью осуществления синтезов соединений с необходимой структурой.

В целом ряде случаев информация о строении соединений, полученная непосредственно методами рентгеноструктурного анализа, позволила существенно уточнить и дополнить существовавшие ранее данные других методов.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось: 1) кристаллохимический анализ и обобщение результатов всех структурных исследований неорганических соединений сурьмы (Ш) (кроме сульфидов), проведенных к настоящему времени; 2) определение атомных структур фторосодержащих соединений сурьмы (Ш) со смешанными лигандами и установление влияния замещения части атомов фтора ацидолигандами на структуру.

— Научная новизна. Работа представляет собой первое описание структурной химии соединений сурьмы (Ш) со смешанными лигандами. Впервые расшифрованы кристаллические структуры девяти новых фторосодержащих соединений сурьмы (Ш) со смешанными лигандами.

На основании кристаллохимического анализа имеющегося структурного материала по соединениям сурьмы (Ш) выявлена взаимосвязь природы анионов, стехиометрии и стереохимии; показано, что количество атомов, расположенных на длинных расстояниях от атома сурьмы, зависит от их электроотрицательности, состава первой координационной сферы сурьмы и структурного мотива.

Практическая ценность. Полученные результаты представляют несомненный интерес для установления фундаментальных кристаллохимических закономерностей строения соединений сурьмы (Ш).

Исследование структуры соединений и ее зависимости от природы лигандов и стехиометрии имеет важное практическое значение, поскольку позволяет прогнозировать результаты химических синтезов соединений с заданным строением и используется при интерпретации физико-химических свойств соединений.

Результаты работы могут быть также использованы для оценки

достоверности существующих критериев стереохимического характера, основанных на косвенных физико-химических данных, и для расчета электронной структуры квантовохимическими методами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на I Всесоюзном совещании по неорганической кристаллохимии (Москва, Звенигород, 1977 г.). По теме диссертации опубликовано 7 статей.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 122 страницах основного текста и состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка использованной литературы из 115 работ советских и зарубежных авторов. Она иллюстрирована 47 рисунками и 31 таблицей.

Данная работа является частью проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВНЦ АН СССР исследований по синтезу и физико-химическому исследованию соединений металлов II-VI групп со смешанными лигандами.

Кристаллы для структурного исследования синтезированы Р.Л. Давидовичем и Л.А. Земнуховой.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Обзор посвящен кристаллохимии и обобщению структурных данных изученных к настоящему времени (X 1979) соединений сурьмы (Ш) (кроме сульфидов). Особое внимание уделяется вопросам стереохимии трехвалентной сурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В таблице I приведены кристаллографические данные и характеристики эксперимента для 9 исследованных соединений.

Параметры элементарных ячеек и пространственные группы определены из рентгенограмм качания и разверток слоев линий, полученных в камерах РКП-А и КФОР. Уточнение параметров проводилось на дифрактометре ДРОН-1 с монокристалльной приставкой и по рентгенограммам порошка.

Для рентгеноструктурного исследования из ограниченных монокристаллов готовились образцы сферической формы диаметром 0,20 - 0,35 мм. Трехмерный экспериментальный набор дифракционных отражений для соединений I-Ш, УШ был получен в камере КФОР-4 (Mo - излучение, рентгеновская пленка РМ-1). Интенсив-

Таблица I. Кристаллографические данные исследованных соединений и характеристики эксперимента

№	Соединение	Пр. гр.	Параметры ячейки			Углы, град.	Z	Прибор			Эксперимент		
			a, Å	b, Å	c, Å			л	н	поглощение	МНК	R%	
I	CsSbF ₃ Cl	I42m	9,94(2)	9,94(2)	11,61(2)	90	8	КФОР	6	700	-	И	11,1
II	(NH ₄) ₂ SbF ₂ Cl ₃	P2 ₁ /b	15,58(6)	17,37(6)	7,46(2)	γ 123,58(2)	8	КФОР	16	3036	-	И	13,3
III	Rb ₃ Sb ₂ F ₆ Cl ₃ · Rb ₃ SbCl ₆	P1	13,12(8)	7,53(6)	7,55(6)	λ 59,23(5) β 83,98(5) γ 78,70(5)	1	КФОР	13	1630	-	И	12,6
IV	Rb ₃ Sb ₂ F ₆ (NO ₃) ₃ · RbNO ₃	P2 ₁	11,124(3)	11,630(3)	7,506(2)	γ 105,03(2)	2	СП1	31	1997	+	И-А	5,0
V	Cs ₃ Sb ₂ F ₆ (NO ₃) ₃	B2/b	22,243(2)	9,883(2)	7,602(1)	γ 90,17(1)	4	СП2, I3	13	1368	-	А	5,3
VI	(NH ₄) ₃ SbF ₃ (NO ₃) ₃	P2 ₁	9,559(2)	9,037(2)	7,429(3)	γ 101,080(6)	2	ДАРМБ	19	2317	+	А	3,0
VII	(NH ₄) ₂ SbF ₅ SO ₄	Pьса	10,850(1)	10,875(2)	13,521(1)	90	8	СП2, II	1415	753	-	А	5,8
VIII	KSbF ₄ · 2KNO ₃	B2/m	15,02(3)	7,17(2)	5,69(1)	γ 92,3(3)	2	КФОР	9	753	-	И	10,8
IX	KSbF ₄ · 3KNO ₃	Pьса	8,613(2)	8,996(2)	19,929(4)	90	4	СП1	14	2712	+	А	3,1

SP2₁ - "Синтеко P2₁"^h; л - число независимых неводородных атомов.

СП1 - "Синтеко P1"^h; N - число независимых ненулевых отражений.

ности рефлексов оценивались визуально по маркам почернения с интервалом $\sqrt{2}$. Для уменьшения ошибок в определении интенсивностей использовался "метод пакета пленок". Рентгеноструктурный эксперимент для соединений IУ, У, УП и IХ был проведен на автоматических дифрактометрах "Синтекс РI" и "Синтекс Р2_I", а для соединения УI - на автоматическом дифрактометре ДАР УМБ-К. Интенсивности отражений измерялись методом $\theta/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном молибденовом излучении.

Все структуры изученных соединений, кроме У, были расшифрованы методом тяжелого атома. Структура У была определена прямым методом по программе "Мультиан". Уточнение координат атомов и температурных факторов было проведено методом наименьших квадратов в изотропном (И) приближении для структур, исследованных фотометодом, и в анизотропном (А) приближении с учетом вторичной экстинкции и аномального рассеяния рентгеновского излучения для структур, исследованных на автоматических дифрактометрах. Поглощение учтено для IУ, УI и IХ. Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнены на ЭВМ М-222 по программам комплексов "Кристалл" и "Рентген-70" и на ЭВМ "Нова I200" по программам системы ХТЛ.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА CsSbF₃Cl

Основу кристаллической структуры CsSbF₃Cl (рис. I) составляют слои (параллельные координатной плоскости xy) из изолированных четырехъядерных анионных комплексов $[Sb_4F_{12}Cl_4]^{4-}$. Каждый анионный комплекс образован из четырех полиэдров сурьмы $SbEF_3Cl_2$, связанных друг с другом общими вершинами - мостиковыми атомами хлора. Атомы сурьмы в комплексе расположены в вершинах слегка деформированного квадрата со стороной $a = 5,89 \text{ \AA}$. Анионные комплексы $[Sb_4F_{12}Cl_4]^{4-}$ группируются в слое по четыре таким образом, что полиэдры сурьмы из разных комплексов располагаются также в вершинах слегка деформированного квадрата ($Sb-Sb 4,25 \text{ \AA}$), причем минимальные расстояния F-F из соседних комплексов равны $2,79 \text{ \AA}$.

Атом сурьмы в структуре CsSbF₃Cl в пределах ван-дер-ваальсовых контактов окружен тремя атомами фтора на коротких расстояниях ($Sb-F 2 \times 1,96$ и $1,99 \text{ \AA}$), двумя атомами хлора на расстояниях $2,94 \text{ \AA}$ и двумя атомами фтора на длинных расстояниях, равных

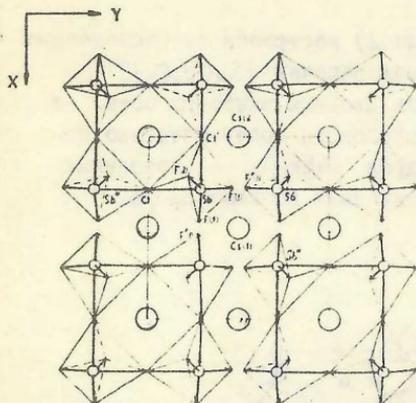


Рис. I. Проекция $(I/2c)^{\#}$ структуры $CsSbF_3Cl$ на плоскость (001)

$4 \times 2,075 \text{ \AA}$; $\angle F_{акс}SbF_{экв} 4 \times 79,4^\circ$) и $SbECl_5$ (Webster, Keats, 1971) ($Sb-Cl_{акс} 2,36$, $Sb-Cl_{экв} 2 \times 2,58$ и $2 \times 2,69 \text{ \AA}$; $\angle Cl_{акс}SbCl_{экв} 83-86^\circ$) объясняется наличием мостиковых атомов хлора и "жесткой" группы SbF_3 , которая в основном определяет расположение неподеленной электронной пары.

Два атома фтора, которые отстоят от атома сурьмы на расстояниях $3,03 \text{ \AA}$ и образуют углы $F \dots Sb-F \leq 142,6^\circ$, в координацию последнего не включаем, т.к. они не имеют себе транс-партнеров на коротких расстояниях под углом $F \dots Sb-F$ больше 150° (условие Алкока (Alcock, 1972) для возникновения направленных связей в приближении к нашим структурам).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(NH_4)_2SbF_2Cl_3$ (II)

Замещение двух атомов хлора атомами фтора в соединении $(NH_4)_2SbCl_5$ (Webster, Keats, 1971) или трех атомов фтора атомами хлора в $(NH_4)_2SbF_5$ (Ryan, Cromer, 1972), построенных

$3,03 \text{ \AA}$. Геометрия группы SbF_3 аналогична найденной в SbF_3 (Edwards, 1970). Координационным полиэдром атома сурьмы является деформированный ($\angle F_{акс}SbF_{экв} 2 \times 87^\circ$, $\angle F_{акс}SbCl 2 \times 76^\circ$) октаэдр $SbEF_3Cl_2$ с одной вакантной аксиальной вершиной, в которой расположена неподеленная электронная пара E . Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости в направлении E на $0,35 \text{ \AA}$. Геометрия такой модели хорошо известна (Гиллеспи, 1975). Искажение полиэдра $SbEF_3Cl_2$ относительно эталонных полиэдров $SbEF_5$ (Ryan, Cromer, 1972) ($Sb-F_{акс} 1,916$; $Sb-F_{экв}$

[#]) $I/2c$ - половина ячейки по c .

на дискретных AEX_5 полиэдрах, приводит к изменению структурного мотива этих соединений за счет образования дополнительных мостиковых $Sb-Cl$ связей.

Структура $(NH_4)_2 SbF_2Cl_3$ (рис.2) построена из бесконечных витязгообразных хлорофторантимонитных цепочек $[Sb(1)F_2Cl_3]_n^{2n-}$ и $[Sb(2)F_2Cl_3]_n^{2n-}$, вытянутых вдоль двойных винтовых осей, и катионов NH_4^+ . Анионные цепочки образованы соответственно из $Sb(1)$ и $Sb(2)$ одношапочных октаэдров $SbEF_2Cl_4$, связанных между собой общими вершинами - мостиковыми атомами хлора.

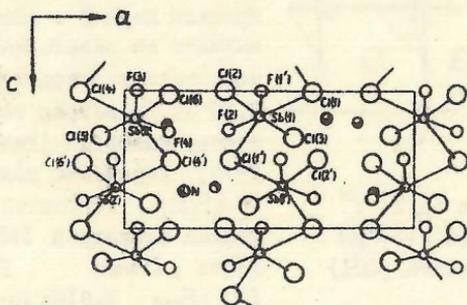


Рис.2. Проекция (1/2 b) структуры $(NH_4)_2 SbF_2Cl_3$ на плоскость (010)

Координационное окружение обоих атомов сурьмы можно описать, как и в случае структуры $Cs SbF_3Cl$, в виде искаженного октаэдра $SbEF_2Cl_3$ с неподеленной электронной парой в одной из его аксиальных вершин ($Sb-F$ 1,92-1,95, $Sb-Cl$ 2,53-2,94 Å). Однако полиэдры $SbEF_2Cl_3$ так расположены в структуре $(NH_4)_2 SbF_2Cl_3$, что у каждого атома сурьмы возникает по одной дополнительной мостиковой связи, равной 3,12 Å для $Sb(1)$ и 3,33 Å для $Sb(2)$. Причем эти дополнительные атомы находятся в транс-положении к аксиальным вершинам, занятым атомами фтора ($\angle F(1')Sb(1)Cl(1')$ 155°, $\angle F(3)Sb(2)Cl(4')$ 157°), чего не было в случае структуры I. Принимая во внимание дополнительные связи, становится понятным искажение углов и расстояний в полиэдрах, не приемлемое для модели AEX_5 и легко объяснимое в модели AEX_6 . Если предположить, что под действием атома $Cl(1')$ неподеленная пара электронов $Sb(1)$ сместится в сторону атомов $Cl(1)$ и $Cl(3)$ и будет локализована вблизи грани $(Cl(3)Cl(1)Cl(1))$ октаэдра

$Sb(1)F_2Cl_4$, то ее отталкивающим действием на связывающие пары можно объяснить соответствующее увеличение относительно AEX_5 -модели одних углов ($F(1')Sb(1)F(2)$ $83,8$ и $F(1')Sb(1)Cl(2)$ $87,0^\circ$) и уменьшение других ($F(1')Sb(1)Cl(1)$ $79,6$ и $F(1')Sb(1)Cl(3)$ $78,6^\circ$). Увеличение расстояний $Sb(1)-Cl(3) = 2,70$ и $Sb(1)-Cl(1) = 2,94 \text{ \AA}$ относительно $Sb(1)-Cl(2) = 2,53 \text{ \AA}$ также подтверждает конфигурацию AEX_6 . Аналогичная картина наблюдается и в окружении $Sb(2)$.

Кроме рассмотренных связей у каждого атома сурьмы в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов имеется еще по одному атому хлора на расстояниях $Sb(1)-Cl(2') = 3,71 \text{ \AA}$ и $Sb(2) - Cl(6') = 3,55 \text{ \AA}$, но рассмотрение их в качестве координирующих атомы Sb не вносит каких-либо существенных изменений в объяснение конфигурации Sb -полиэдра, а лишь усложняет описание структурного мотива. Помимо этого атомы $Cl(2')$ и $Cl(6')$, в отличие от атомов $Cl(1')$ и $Cl(4')$, включенных в координационную сферу сурьмы, не имеют транс-партнеров на коротких расстояниях в интервале углов $150-180^\circ$.

Кристаллическая структура $(NH_4)_2SbF_2Cl_3$ является единственной среди исследованных (табл. I), в которой отсутствует группа SbF_3 .

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $Rb_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot Rb_3SbCl_6$ (III)

В структуре двойной соли $Rb_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot Rb_3SbCl_6$ (рис. 3), которой ранее приписывалась эмпирическая формула $Rb_2SbF_2Cl_3$, имеется два сорта атомов сурьмы. Атом $Sb(I)$ окружают три атома фтора ($Sb-F$ $1,90-1,99 \text{ \AA}$, $\angle F Sb F$ $86,4-89,1^\circ$) и три атома хлора ($Sb-Cl$ $2,87-3,07 \text{ \AA}$, $\angle Cl Sb Cl$ $98,5-107,6^\circ$) с образованием полиэдра в форме деформированного одношапочного октаэдра $SbEF_3Cl_3$. Расположение SbF_3 -группы и соответствующее искажение полиэдра относительно идеального (удлинение $Sb-Cl$ расстояний, увеличение одних углов ($Cl(1)Sb(1)Cl(1')$ $107,6$, $Cl(1)Sb(1)Cl(2)$ $98,5$ и $Cl(2)Sb(1)Cl(1')$ $99,4^\circ$) и соответствующее уменьшение других ($F(2')Sb(1)Cl(2)$ $84,9$ и $F(2')Sb(1)Cl(1')$ $82,7^\circ$)) независимо друг от друга позволяют предположить, что неподеленная пара смещена к грани ($Cl(1)Cl(1')Cl(2)$) октаэдра. Координационные многогранники $Sb(I)$ объединены между собой мостиковыми атомами хлора в бесконечные зигзагообразные анионные цепочки $[Sb_2F_6Cl_3]_n^{3n-}$ по закону «вершина-ребро-вершина». Минимальное расстояние $Sb(1) - Sb(1')$, равное $3,60 \text{ \AA}$, обнаружено между полиэдрами,

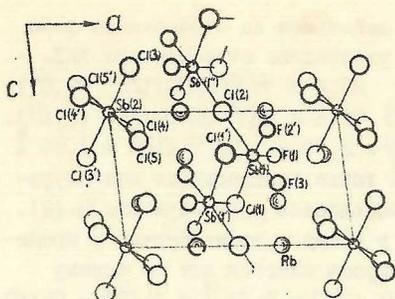


Рис. 3. Проекция структуры $Rb_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot Rb_3SbCl_6$ на плоскость (010)

88,4–91,6°). Отсутствие искажения октаэдров и увеличенные расстояния Sb–Cl (2,61–2,65 Å) по сравнению с найденными в группах $SbCl_3$ (Sb–Cl 2,34–2,38 Å) подтверждают предположение Гиллеспи (1975) о том, что при симметричном расположении вокруг ядра неподеленная пара \bar{E} равномерно отталкивает связывающие орбитали.

Структурный мотив исследованного соединения, образованный одновременно из искаженных и правильных октаэдров Sb (III), является единственным примером среди известных соединений трехвалентной сурьмы.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ (IV)

Основу структуры $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ (рис. 4) составляют параллельные оси b бесконечные зигзагообразные цепи из чередующихся полиэдров Sb(1) и Sb(2), объединенных бидентатными мостиковыми нитратогруппами. Кроме этих мостиковых NO_3 -групп к атому Sb(2) близко подходит еще одна нитратогруппа (Sb(2)–O(12) 2,64 Å), атомы кислорода которой колеблются между двумя положениями (доказано на основе разностных синтезов электронной плотности). Между нитратофторантимонитными цепями расположены катионы рубидия и нитратогруппы, не входящие в координационную сферу атомов сурьмы (Sb–O \geq 4,32 Å), что дает основание считать исследуемое соединение двойной солью, и его формулу следует писать $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ вместо $Rb_2SbF_3(NO_3)_2$.

Координационный полиэдр Sb(I) образован тремя атомами фтора (Sb–F 1,91–1,94 Å) и двумя атомами кислорода (Sb–O 2,55 и 2,69 Å) и имеет форму искаженного октаэдра $SbEF_3O_2$.

связанными общим ребром (Cl(1)–Cl(1') 4,93 Å), которое не сокращено, как в структурах других элементов, а увеличено, что также можно объяснить, исходя из предположения о направлении смещения неподеленной пары.

Координационными полиэдрами атомов Sb (2) являются практически правильные дискретные октаэдры $SbCl_6$ (Sb–Cl 2,61–2,65 Å, $\angle ClSbCl$

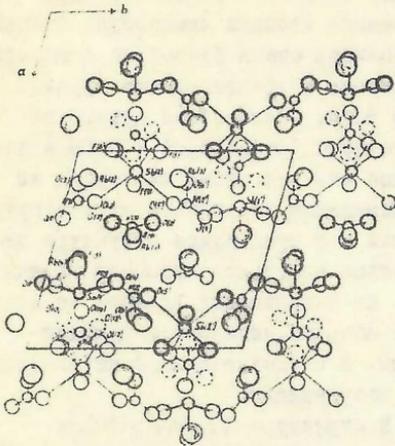


Рис.4. Проекция структуры $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ на плоскость (001)

да O(10), O(3) и O(4) ($Sb-O$ 3,21, 3,25 и 3,33 Å), а для Sb(2) — четыре атома кислорода O(11), O(6), O'(12) и O(3) ($Sb-O$ 3,03 — 3,35 Å). Однако все перечисленные атомы, за исключением F(6), не имеют себе транс-партнеров, или их наличие объясняется малыми размерами NO_3 -групп при таких больших расстояниях $Sb-O$. Атом F(6) имеет транс-партнера F(3) под углом 159° , но это, вероятно, является следствием упаковочного эффекта, так как неизвестно более структур, где атомы F или O входили бы в координационную сферу сурьмы на расстояниях, больших 3 Å, удовлетворяя при этом условию Алкока.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ (V)

Зигзагообразные нитратофторантимонитные цепи выделяются также и в структуре $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ (рис.5), однако в отличие от $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$ в этом соединении цепочки объединены попарно монодентатной мостиковой нитратогруппой в ленты $[Sb_2F_6(NO_3)_3]_n^{3n-}$, вытянутые вдоль оси b_3 .

Координационный полиэдр сурьмы — искаженный одношапочный октаэдр из трех атомов фтора ($Sb-F$ 1,94 — 1,97 Å, $\angle FSbF$ 84,1 — 88,5°), трех атомов кислорода ($Sb-O$ 2,65 — 2,74 Å, $\angle OSbO$ 105,3 — 118,1°) и неподеленной электронной пары,

Координационным полиэдром Sb(2) является деформированный одношапочный октаэдр SbF_3O_3 из трех атомов фтора ($Sb-F$ 1,92—1,94 Å) и трех атомов кислорода, при этом два из них, как и в полиэдре Sb(1), принадлежат бидентатным мостиковым нитратогруппам ($Sb-O$ 2,69 и 2,75 Å), а один монодентатной нитратогруппе ($Sb-O$ 2,64 Å).

Кроме атомов, включенных в координацию сурьмы, в сферу ван-дер-ваальсовых контактов для Sb(I) входят два атома F(6) и F(5) ($Sb-F$ 3,19 и 3,45 Å) и три атома кислорода O(10), O(3) и O(4) ($Sb-O$ 3,21, 3,25 и 3,33 Å), а для Sb(2) — четыре атома кислорода O(11), O(6), O'(12) и O(3) ($Sb-O$ 3,03 — 3,35 Å). Однако все перечисленные атомы, за исключением F(6), не имеют себе транс-партнеров, или их наличие объясняется малыми размерами NO_3 -групп при таких больших расстояниях $Sb-O$. Атом F(6) имеет транс-партнера F(3) под углом 159° , но это, вероятно, является следствием упаковочного эффекта, так как неизвестно более структур, где атомы F или O входили бы в координационную сферу сурьмы на расстояниях, больших 3 Å, удовлетворяя при этом условию Алкока.

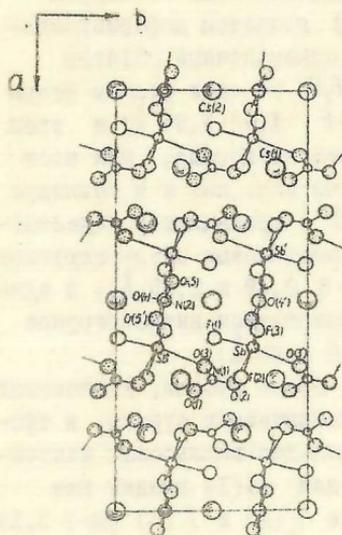


Рис.5. Проекция структуры $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ на плоскость (001)

в координацию двух соседних атомов сурьмы. Расстояние сурьма - сурьма в димере равно 5,12 Å, а угол $SbO(4')Sb' = 149,2^\circ$. Минимальное расстояние сурьма - сурьма из разных димеров равно 5,41 Å.

которая смещена к грани октаэдра, образованной атомами кислорода. Описанный полиэдр очень близок по строению найденному в трехфтористой сурьме. Кроме того, около атома сурьмы на расстояниях $Sb-O = 3,01$ и $3,06$ Å находятся еще два атома кислорода из монодентатной мостиковой нитратогруппы (как и в предыдущем структуре это следствие небольшого размера группы NO_3), не оказывающих влияния на искажение координационного окружения сурьмы, а следовательно, и не входящих в ее координацию.

В структуре $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$ два типа мостиковых нитратогрупп: монодентатные и бидентатные. Монодентатные нитратогруппы объединяют полиэдры сурьмы в димеры через атомы O(4), расположенные на двойных осях, а бидентатные - связывают димеры в ленты через атомы O(2) и O(3), входящие в

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$ (VI)

В кристаллической структуре $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$ (рис.6) основными структурными единицами являются островные анионные комплексы $[SbF_3(NO_3)_3]^{3-}$, соединенные друг с другом водородными связями через катионы NH_4^+ . Каждый атом сурьмы в комплексе образует три сильные связи с атомами фтора на расстояниях 1,95 - 1,98 Å и три слабые связи с атомами кислорода разных NO_3 -групп на расстояниях 2,55, 2,60 и 2,90 Å. Координационный полиэдр атома сурьмы с учетом неподеленной электронной пары представляет собой искаженный одношпоочный октаэдр $SbEF_3O_3$. Искажение полиэдра (валентные углы $FSbF$ лежат в пределах $81,8-84,9^\circ$, а $OSbO$ $108,4-129,1^\circ$) отвечает смещению облака неподеленной пары

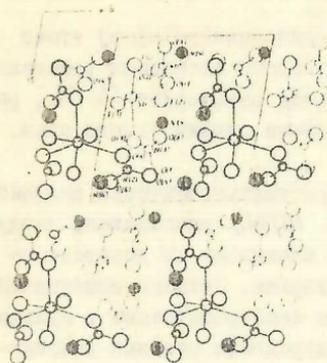


Рис.6. Проекция структуры $(\text{NH}_4)_3\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3$ на плоскость (001)

к кислородной грани октаэдра.

Два атома O(8) и O(6), отстоящие от атома Sb на расстояниях 3,05 и 3,24 Å, в координацию последнего не входят по вышеописанным критериям.

Все нитратогруппы в структуре являются монодентатными. Расстояния от атомов азота до атомов кислорода, координированных атомом сурьмы, несколько увеличены по сравнению с другими N-O расстояниями в нитратогруппе.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ (VII)

Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ (рис.7) имеет слоистый характер. Анионные сульфатофторантимонитные слои $[\text{SbF}_3\text{SO}_4]^{2-}$, параллельные координатной плоскости ab , представляют собой сэндвичи, внутренний слой которых заполнен тридентатными мостиковыми сульфатогруппами, а снаружи расположены

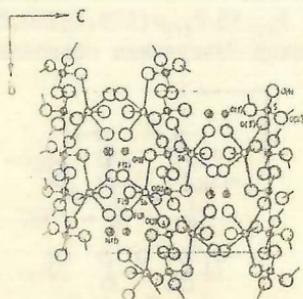


Рис.7. Проекция структуры $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$ на плоскость (100)

молекулы SbF_3 .

Координационным полиэдром атома сурьмы в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_3\text{SO}_4$, как и в структурах V и VI, является деформированный одношальной октаэдр SbF_3O_3 , образованный тремя атомами фтора (Sb-F 1,95-1,96 Å, $\angle \text{FSbF}$ 84,9-87,0°) и тремя атомами кислорода трех различных сульфатогрупп (Sb-O 2,60-2,75 Å, $\angle \text{OSbO}$ 94,9-121,9°).

Полиэдры сурьмы объединены между собой тридентатными мостиковыми сульфатогруппами в слои; расстояния от Sb до атомов F(0) из соседнего слоя больше 4,5 Å. Группа SO_4 представляет собой слегка деформированный тетраэдр. Расстояние от атома серы до

атома кислорода, не входящего в координационную сферу атома сурьмы ($S - O_{\text{конц}} = 1,45 \text{ \AA}$), заметно короче остальных расстояний $S - O_{\text{мост}} = 1,48 - 1,50 \text{ \AA}$. Минимальное расстояние Sb-Sb, равное $4,36 \text{ \AA}$, осуществляется между атомами сурьмы одного слоя, связанными центром симметрии.

В структуре присутствуют две кристаллографически независимые группы аммония. Катионы аммония $N(1)H_4$ расположены между сульфидофторантимонитными слоями и связывают их водородными связями типа $N-H...F$ и $N-H...O$ в каркас. Катионы аммония $N(2)H_4$ (на рисунке не показаны) расположены непосредственно в сульфатофторантимонитных слоях и своими водородными связями дополнительно их цементируют.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

$KSb_2F_7 \cdot 2 KNO_3$ (VIII) и $KSb_2F_7 \cdot 3 KNO_3$ (IX)

Основными структурными единицами $KSb_2F_7 \cdot 2 KNO_3$ (рис.8) и $KSb_2F_7 \cdot 3 KNO_3$ (рис.9) являются димерные комплексные анионы $[Sb_2F_7]^-$, катионы K^+ и анионы NO_3^- . Димерный анион построен из двух искаженных тригональных бипирамид $SbEF_4$, связанных между собой общей аксиальной вершиной - мостиковыми атомами F(3) и F(4) соответственно в VIII и IX. Уменьшение валентных углов $F_{\text{эКб}} Sb F_{\text{эКб}}$ ($88,3(88,7^\circ)$) и $F_{\text{акс}} Sb F_{\text{акс}}$ ($153,6(150,0^\circ)$) относительно идеальных для тригональной бипирамиды объясняется

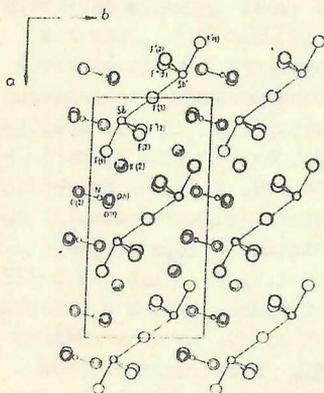


Рис.8. Проекция структуры $KSb_2F_7 \cdot 2 KNO_3$ на плоскость (001)

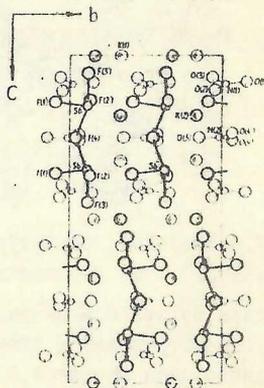


Рис.9. Проекция структуры $KSb_2F_7 \cdot 3 KNO_3$ на плоскость (100)

отталкивающим действием на связывающие пары электронов облака неподеленной пары, направленного к незанятой экваториальной вершине, но с некоторым смещением в сторону мостикового атома фтора, на что указывает уменьшение одних $F_{акс}SbF_{экв}$ углов (равных в среднем $76,5^{\circ}$) относительно других ($83,6^{\circ}$).

Мостиковые атомы $F(3)$ и $F(4)$ удалены от центрального атома на расстояния 2,39 и 2,29 Å, что значительно больше остальных расстояний $Sb-F_{конц} = 1,92-1,99$ Å. Наличие в соединениях VIII и IX симметричных F -мостиков различной длины, добавляет еще два примера (помимо $NaSb_3F_{10}$) отклонения от кривой, которая по Дюкорану (*Discourant et al.*, 1975) отображает зависимость длины расстояний $Sb-F_{мост}$ от числа атомов сурьмы, соединенных мостиковым атомом фтора.

Сравнение структур VIII и IX с MSb_2F_7 ($M = K, Rb, Cs$) (*Mastin, Ryan*, 1971; *Tichit et al.* 1979) показывает, что мостиковые связи $Sb-F-Sb$ в анионе $Sb_2F_7^-$ очень подвижны. С увеличением радиуса внешнесферного катиона или введением дополнительных K^+ и NO_3^- ионов происходит разрыв связей в полимерной цепи $[-SbF_3-SbF_4-]_n^-$, существующей в KSb_2F_7 , и образование симметричных дискретных димеров $[Sb_2F_7]^-$. Причем в симметричных димерах расстояния $Sb-F_{мост}$, $Sb-Sb$ и углы $SbF_{мост}Sb$ различны (VIII - 2,39, 4,78 Å, 180° ; IX - 2,29, 4,35 Å, $143,0^{\circ}$; $CsSb_2F_7$ - 2,24, 3,98 Å и $125,3^{\circ}$).

Кроме атомов фтора, включенных в координацию сурьмы, в сфере ван-дер-ваальсовых контактов находятся в VIII три атома кислорода ($Sb-O$ 3,02-3,27 Å), а в IX - четыре атома кислорода ($Sb-O$ 3,01-3,22 Å) нитратогрупп. Однако отсутствие соответствующих транс-партнеров у этих атомов кислорода и приемлемость AEX_4 - модели для описания координационного окружения сурьмы позволяют рассматривать соединения VIII и IX, как стоящие ближе к двойным солям, чем к комплексным соединениям, что подтверждается сходством ИК-спектров соединений VIII и IX со спектрами нитратов, содержащих изолированные ионы NO_3^- (Давидович и др., 1979).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллохимический анализ имеющегося структурного материала по соединениям сурьмы (Ш) показал, что в большинстве структур в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов с одной стороны атома сурьмы расположено от трех до пяти лигандов (сфера I), а с другой - может находиться различное число атомов на больших расстояниях (сфера II; рис.10).

Координационное число и конфигурация полиэдра сурьмы (Ш) в пределах сферы I находятся в зависимости от природы лигандов и стехиометрического соотношения $X:Sb$.

Полыновой и Порай-Кошицем (1966) для фторидных соединений сурьмы было показано: а) увеличение числа атомов F, приходящегося на один атом Sb, приводит к постепенному повышению координационного числа от трех до пяти; б) тенденция к увеличению координационного числа несколько обгоняет рост стехиометрического соотношения $F:Sb$, что приводит к возникновению полимерных анионов при промежуточных составах; в) в пределах одного и того же координационного числа увеличение $F:Sb$ сопровождается постепенным выравниванием длин связей.

Анализ более поздних структурных исследований подтверждает и отчасти уточняет эти выводы, а также позволяет сформулировать ряд новых кристаллохимических закономерностей.

Координационное число Sb (Ш) в пределах первой сферы в известных фторидных соединениях (кроме $KSbF_4$) равно величине отношения $F:Sb$, если оно целочисленное или приближается к целому числу, при этом разброс в расстояниях Sb-F менее $0,16 \text{ \AA}$, и объясняется в основном неравноценностью вершин полиэдра. Если $F:Sb = 3,5$ или $4,5$, то за счет полимеризации полиэдров средними по длине связями возникает координация сурьмы, представляющая собой промежуточную комбинацию между полиэдрами, характерными для ближайших целых чисел, или образуются структуры с двумя типами координации сурьмы, между которыми по величине соотношения $F:Sb$ находится это соединение.

В соединениях сурьмы с такими лигандами, как Cl, Br и I (для Br известны только соединения с отношением $X:Sb = 3; 4,5$ и 6 , а для I - 3 и $4,5$) при увеличении отношения $X:Sb$ от трех до четырех наблюдается та же зависимость, что и для фторидных соединений. Однако с увеличением $X:Sb$ от $4,5$ до 6 (при наличии шести атомов в окружении) координация сурьмы

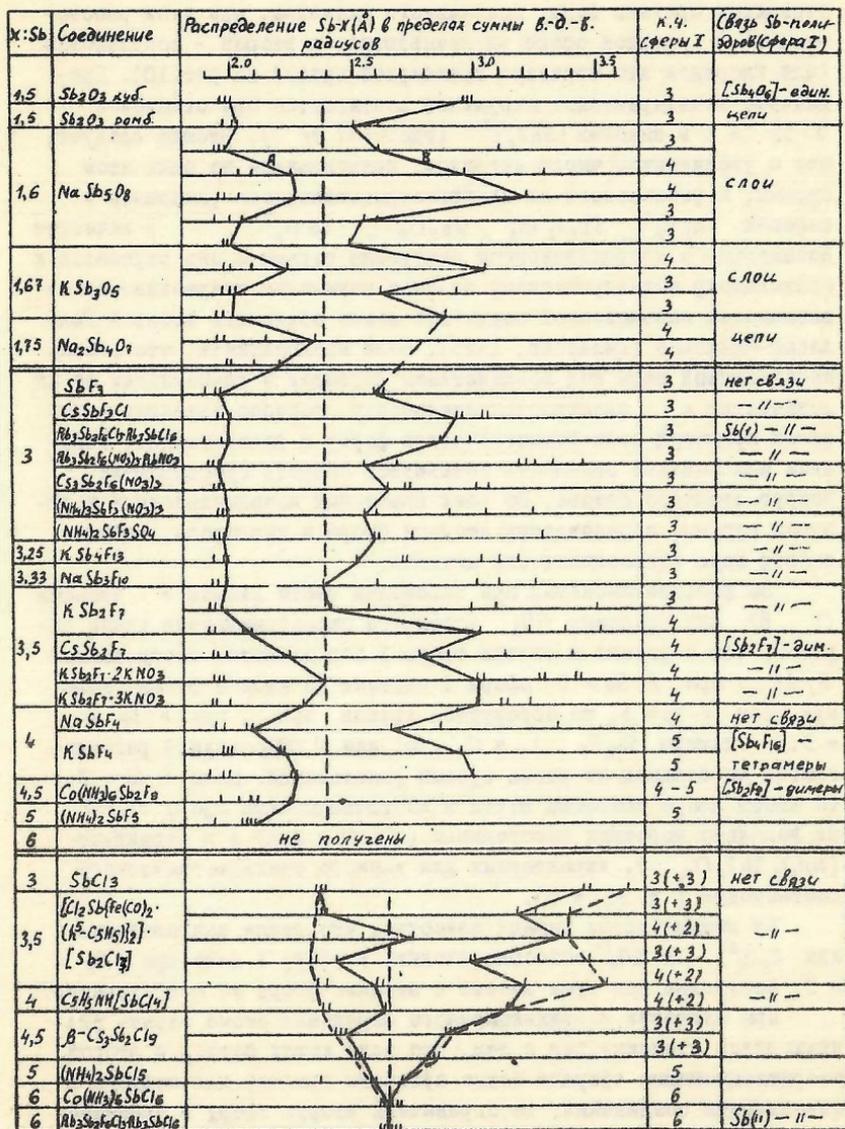


Рис. 10. Распределение атомов вокруг сурьмы (Ш) по координационным сферам (А - граница сферы I; В - начало сферы II).

стремится принять форму правильного октаэдра, при этом расстоянии $Sb-X$ первой сферы увеличивается, а второй – сокращается (для хлоридов это показано пунктирной кривой на рис. 10). Правильное октаэдрическое окружение достигается при отношении $X : Sb = 6$ в анионах $[SbX_6]^{3-}$ (где $X = Cl, Br$). Отсюда следует, что с увеличением числа лигандов, приходящихся на один атом сурьмы, и уменьшением их электроотрицательности (например в анионах $Sb_2F_9^{3-}$, $Sb_2F_6Cl_3^{3-}$, $Sb_2Cl_9^{3-}$, $SbCl_6^{3-}$) исчезает асимметрия в координационном окружении сурьмы и оно стремится к правильному октаэдрическому за счет понижения стереохимической активности неподеленной пары. Это можно объяснить теорией Гиллеспи-Найхолма (Гиллеспи, 1975), если предположить, что облако неподеленной пары под воздействием лигандов в зависимости от их количества и электроотрицательности способно изменять в широких пределах свою геометрическую форму и расположение, стремясь максимально заполнить оставшуюся область пространства вокруг атомного остова. Во всех известных координационных полиэдрах сурьмы, образованных атомами фтора и кислорода, неподеленная пара стереохимически активна.

Во фтороантимонитах при замещении части атомов F атомами Cl , Br или группами NO_3 структура перестраивается таким образом, что строение и состав сферы I определяется соотношением F/Sb : при $F:Sb \geq 3$ сфера I состоит из атомов фтора (если при этом $F:Sb = 3$, то образуется группа SbF_3 , при $F:Sb = 3,5$ – димеры Sb_2F_4), а Cl , Br или O (NO_3 -группы) располагаются на больших от атома сурьмы расстояниях. Если $F:Sb < 3$, то атомы хлора способны войти в координационную сферу Sb (III) на довольно коротких расстояниях ($Sb-Cl = 2,53 \text{ \AA}$ в структуре $(NH_4)_2Sb_2F_2Cl_3$), характерных для данного стехиометрического соотношения ($X:Sb = 5$).

Из литературных данных известно, что такие ацидолиганды как $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} способны входить в сферу I даже при $F:Sb = 3$, определяя при этом вместе с атомами фтора ее конфигурацию.

При описании координационного окружения атома сурьмы (III) приходится сталкиваться с тем, что если между первой и второй координационными сферами можно провести границу для каждого в отдельности соединения, то ограничить вторую сферу в принципе невозможно, так как, зачастую, весь интервал расстояний в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов заполняется экспериментальными данными достаточно монотонно (рис. 10). Коли-

чество атомов, входящих в сферу II, зависит от структурного мотива и состава первой координационной сферы. Количество атомов в сфере II тем меньше, чем больше лигандов находится на коротких расстояниях, меньше их электроотрицательность и больше степень полимеризации Sb -полиэдров за счет коротких связей.

Нами в координацию сурьмы помимо атомов из сферы I были включены и атомы из сферы II, которые удовлетворяют правилу "приблизительного транс-расположения" (Порай-Кошиц, 1978; Alcock, 1972): углы $F(0) \dots Sb-F$ и $Cl \dots Sb-F(Cl)$ больше 150° (условие Алкока для возникновения направленных связей в приближении к нашим структурам). Наличие взаимодействия между атомом сурьмы и атомами из сферы (II), т.е. комплексная природа фторосодержащих соединений сурьмы (III) со смешанными лигандами, подтверждается и методом ИК-спектроскопии (Земнухова, 1974, Давидович, 1979).

Изменение стехиометрического соотношения $X:Sb$ влияет не только на геометрию координационного полиэдра, но и на способ объединения их в структуре. Так при $X:Sb < 3$ полиэдры объединяются между собой в основном посредством коротких связей, достигая при этом минимально необходимого координационного числа сурьмы в сфере I равно 3, а при $X:Sb \geq 3$ полиэдры способны полимеризоваться только за счет средних и длинных связей. Характерной особенностью структур соединений сурьмы является отсутствие каркасных мотивов при объединении полиэдров короткими связями. Это становится понятным, если предположить, что направленные наружу из слоя (цели) неподеленные пары (другое их направление невозможно из-за коротких мостиковых связей) исключают мостиковые взаимодействия между слоями (цепями). При отношении $X:Sb \geq 3$ полимеризация полиэдров за счет длинных связей позволяет иметь каркасный структурный мотив. В галогенидных соединениях сурьмы с увеличением соотношения от трех до шести степень полимеризации полиэдров понижается.

Минимальные расстояния $Sb-Sb$ между несвязанными полиэдрами, направленными друг к другу неподеленными парами, как правило, с некоторым разворотом, лежат в тех же пределах, что и расстояния между полиэдрами, объединенными слабыми связями через вершину ($Sb-Sb = 3,7 - 4,8 \text{ \AA}$). В структурах, где обнаружена стереохимическая инертность неподеленной пары, правильные Sb_6 -октаэдры распределены по ячейке с интервалом $Sb-Sb$ более 6 \AA .

Таким образом, основываясь на выявленной в соединениях сурьмы (Ш) взаимосвязи природы анионов, стехиометрии и стереохимии можно синтезировать соединения с предполагаемой структурой.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеноструктурного анализа впервые определены кристаллические структуры девяти фторосодержащих соединений сурьмы со смешанными лигандами: $CsSbF_3Cl$, $(NH_4)_2SbF_2Cl_3$, $Rb_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot Rb_3SbCl_6$, $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$, $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$, $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$, $(NH_4)_2SbF_3SO_4$, $KSb_2F_7 \cdot 2KNO_3$ и $KSb_2F_7 \cdot 3KNO_3$.

2. Установлено, что кристаллическая структура фтороантимонитов при замещении части атомов F атомами Cl или группами NO_3 перестраивается таким образом, что строение и состав первой координационной сферы атома сурьмы определяется отношением F/Sb : при $F/Sb \geq 5$ сфера I состоит из атомов F (если при атом $F/Sb = 3$, то образуется SbF_3 -группа, при $F/Sb = 3,5$ - димеры Sb_2F_7), а Cl, Br или O (NO_3 -группы) относятся к сфере II; при $F/Sb < 3$ атомы Cl способны войти в сферу I.

3. Выявлено, что если $F/Sb = 3$, а $NO_3(Cl, Br)/Sb < 3$, то происходит полимеризация полиэдров, если $NO_3/Sb = 3$ - структурный мотив островной. В роли мостиков выступают Cl^- , Br^- или NO_3^- -ионы.

4. Структура $Rb_3Sb_2F_6Cl_3 \cdot Rb_3SbCl_6$ является единственной среди известных соединений трехвалентной сурьмы, в которой одновременно присутствуют правильные и искаженные $Sb(III)$ -октаэдры.

5. Проведен кристаллохимический анализ имеющегося структурного материала по соединениям сурьмы (III):

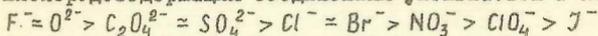
а) выявлена взаимосвязь природы анионов, стехиометрии и стереохимии соединений сурьмы (III);

б) установлено, что количество атомов, расположенных на длинных расстояниях от атома сурьмы в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, зависит от структурного мотива соединения и состава первой координационной сферы;

в) обнаружено, что расстояния Sb-Sb между несвязанными полиэдрами, направленными друг к другу неподеленными парами (как правило, с некоторым разворотом), лежат в тех же пределах,

что и расстояния между полиэдрами, связанными через общую вершину слабыми связями ($Sb-Sb=3,7-4,8 \text{ \AA}$). В структурах со стереохимически инертной неподеленной парой правильные Sb -октаэдры распределены по ячейке на расстояниях $Sb-Sb > 6 \text{ \AA}$;

г) составлен на основании критерия - расстояние Sb -лиганд - предварительный ряд ацидолигандов, относительная способность которых входить в координационную сферу $Sb(III)$ во фторо- и кислородосодержащих соединениях уменьшается в порядке:



По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура хлоротрифтороантимонита цезия. - Коорд.химия, 1977, т.3, в.2, с.259-261.
2. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура соединений $(NH_4)_2SbCl_3F_2$ и $Rb_2SbCl_3F_2$, - Коорд.химия, 1978, т.4, в.2, с.305-310.
3. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура $Rb_3Sb_2F_6(NO_3)_3 \cdot RbNO_3$, - Коорд.химия, 1979, т.5, в. II, с.1706-1710.
4. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура тринитратогексафтородиантимоната(III) цезия $Cs_3Sb_2F_6(NO_3)_3$, - Коорд.химия, 1979, т.5, в.4, с.595-597.
5. Удовенко А.А., Сигула Н.И., Волкова Л.М., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура тринитратотрифторантимоната (III) аммония, - Коорд.химия, 1979, т.5, в. II, с.1711-1715.
6. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура сульфатотрифтороантимоната (III) аммония $(NH_4)_2SbF_3SO_4$, - Коорд.химия, 1979, т.5, в.5, с.749-751.
7. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Симонов М.А. Кристаллические структуры ди- и тринитратогексафтородиантимонатов (III) калия $K[Sb_2F_7] \cdot 2KNO_3$ и $KSb_2F_7 \cdot 3KNO_3$, - Коорд.химия, 1979, т.5, в. I, с.133-137.
8. Удовенко А.А., Волкова Л.М., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Кристаллические структуры хлоро- и нитратофторидных комплексных соединений сурьмы (III). - I Всесоюз. Собрание по неорганической кристаллохимии (3-7 окт. 1977 г.): Тез. докл. Звенигород, 1977, 69 с.

ОТП ПОП ДВНИГМИ ЗАК № 250 от 26.4.80 г. ТИР 150

ВД 08192