

УДК 548.736

СТРОЕНИЕ ФАЗ СЕМЕЙСТВА СИЛЛЕНИТА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ © 2011 г. Т. И. Мельникова, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков*,
Н. Б. Болотина**, А. Б. Дубовский***Московская государственная академия тонкой химической технологии
E-mail: melti@list.ru

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Институт кристаллографии РАН, Москва

***Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья, Александров

Поступила в редакцию 23.08.2010 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование монокристаллов силленита $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$, выращенных гидротермальным методом, как в виде отдельного кристалла, так и измельченных в порошок кристаллов. Обнаружено, что их состав может быть описан общей формулой $(\text{Bi}_{24-x}\square_x)(\text{Bi}_y^{3+}\text{V}_{1-y}^{5+})_2\text{O}_{40}$, но с разным содержанием вакансий в позиции висмута (выявлено впервые), отсутствием кислородных вакансий и разным соотношением Bi и V в тетраэдрической позиции. Рассмотрены все известные в литературе модели строения ванадийсодержащих силленитов и установлена принципиальная возможность нахождения атомов Bi в центре тетраэдра BiO_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Соединения $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{40}$ и твердые растворы $\text{Bi}_{24}(\text{M}, \text{M}')_2\text{O}_{40}$ ($\text{M}, \text{M}', \text{M}'' - \text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}, \text{M}^{4+}, \text{M}^{5+}$) [1] кристаллизуются в структуре силленита ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с $Z=13$, или $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_2\text{O}_{40-8}$ с $Z=1$, пр. гр. $I23$), синтез и структурное исследование которого впервые выполнил Л.Г. Силлен в 1937 г. [2]. В настоящее время все многообразие соединений и твердых растворов с данным структурным типом относят к семейству силленита.

По данным [3–5] в структуре фазы $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_2\text{O}_{40-8}$ с левой энантиоморфной формой, которая чаще всего выявляется, атомы Bi1 находятся в позиции 24f с координатами x, y, z ($x \sim 0.17, y \sim 0.32, z \sim 0.01$), атомы Bi2 (M или M') – в позиции 2a с координатами 0, 0, 0, а атомы кислорода занимают три разные правильные системы точек: O1 (позиция 24f) с координатами $x \sim 0.13, y \sim 0.25, z \sim 0.49$, O2 и O3 (позиция 8c) с координатами x, x, x соответственно с $x \sim 0.2$ и $x \sim 0.9$.

Каркас структуры соединений и твердых растворов семейства силлента образуют два димера из BiO_5 (искаженный полуоктаэдр), которые соединяются с помощью правильных тетраэдров MO_4 или $(\text{M}, \text{M}')\text{O}_4$, либо тетраэдров Bi_2O_4 в случае $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+})\text{O}_{40}$ [3] или зонтичных групп $[\text{Bi}_2\text{O}_3\text{E}]$ (E – неподеленная электронная пара катиона Bi^{3+}) для $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}_{1.60}^{3+}\square_{0.40})(\text{O}_{38.40}\square_{1.60})$ по данным [4], образуя замкнутую группировку (рис. 1). Атомы кислорода O1 и O2 имеют КЧ = 3 и КП – телесный угол – O1Bi_3 и O2Bi_3 (КЧ и КП соответственно координационное число и координа-

ционный полиэдр), атомы O3 – КЧ = 4 и КП – тригональная пирамида – O3Bi_4 .

Позицию M с координатами 0, 0, 0 (позиция 2a) в структуре $\text{Bi}_{24}\text{M}_2^{4+}\text{O}_{40}$ занимают ионы, тетраэдрическая координация которых обусловлена их кристаллохимическими свойствами: Si^{4+} ($r = 0.26 \text{ \AA}$, $d_{\text{Si-O}} = 1.647 \text{ \AA}$; r – радиус по [6], d – межатомное расстояние) [5] и Ge^{4+} ($r = 0.39 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ge-O}} = 1.764 \text{ \AA}$) [4]. По данным [4] радиус иона Ge^{4+} является оптимальным для структуры силленита, а фазы с $\text{M}^{4+} = \text{Si}, \text{Ge}$ – называют “идеальными силленитами”. Строение $\text{Bi}_{24}\text{M}_2^{4+}\text{O}_{40}$ описывается моделью 1, представленной на рис. 1. Это же строение имеет фаза с $\text{M}^{4+} = \text{Ti}$ ($r = 0.42 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ti-O}} = 1.762 (17) \text{ \AA}$ [7], для которой тетраэдрическая координация в оксидных системах не характерна.

Для соединений $\text{Bi}_{24}\text{M}_2^{4+}\text{O}_{40}$ сохранение электронейтральности не требует образования точечных дефектов в отличие от фаз номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{M}_2^{5+}\text{O}_{40}$, в частности, с ионом $\text{M}^{5+} = \text{V}$, для которого размер ($r_{\text{V}^{5+}} \sim 0.36 \text{ \AA}$) весьма оптимален для данной структуры. В литературе описаны ванадийсодержащие силлениты, которые имеют одинаковый исходный шихтовой состав $\text{Bi}_{24}\text{M}_2^{5+}\text{O}_{40}$, но отличаются параметрами элементарной ячейки, уточненными составами полученных фаз и строением.

Согласно [8], в правой энантиоморфной форме структуры монокристаллов $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$ с $a = 10.222(4) \text{ \AA}$, полученных взаимодействием V_2O_5 и Bi_2O_3 из гидротермальных щелочных растворов

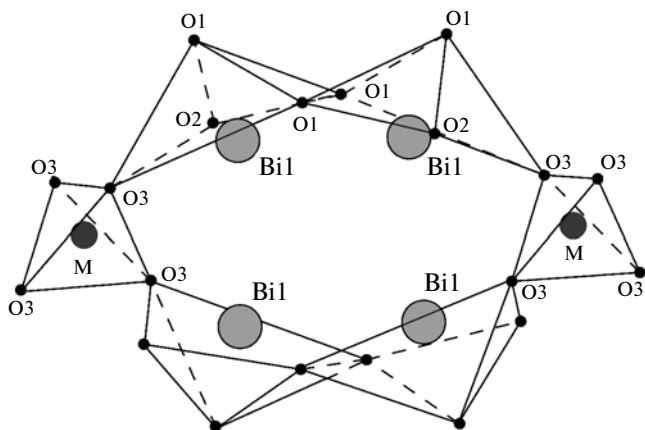


Рис. 1. Строение соединений общего исходного состава $\text{Bi}_{24}\text{M}_2^{4+}\text{O}_{40}$ – модель 1.

при температуре 300°C и давлении $505 \times 10^5 \text{ Па}$ с последующей перекристаллизацией кристаллов спонтанного зарождения на затравку методом прямого температурного перепада, наблюдается расщепление кристаллографической позиции O3 (позиция 8c) на две (O¹3 с координатами $x = 0.098$ и O^{II}3 с $x = 0.121$), а атомы V и Bi совместно занимают позицию 2a с тетраэдрической координацией. Таким образом, по данным рентгеноструктурного исследования в структуре фазы уточненного состава $\text{Bi}_{24}^{3+}[(\text{V}^{5+}\text{O}_4)(\text{Bi}^{3+}\text{O}_4)]\text{O}_{32}$ статистически чередуются “мелкие” $[\text{V}^{5+}\text{O}_4]$ ($d_{\text{V-O}} = 1.735(36) \text{ \AA}$) и “крупные” $[\text{Bi}^{3+}\text{O}_4]$ ($d_{\text{Bi-O}} = 2.142(18) \text{ \AA}$) тетраэдры (рис. 2а, модель 2).

Смешением в присутствии этилового спирта исходных компонентов Bi_2O_3 и V_2O_5 с последующей сушкой и нагреванием до 800°C был получен поликристаллический образец желтого цвета с $a = 10.255(1) \text{ \AA}$, который имеет состав $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{1.50}^{5+}\text{V}_{0.10}^{5+}\square_{0.40}]\text{O}_{40}$ [9]. Данный состав был предложен в [9] с целью приближения к составу $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \equiv \text{Bi}_{24}^{3+}[\text{Bi}_{1.60}^{5+}\square_{0.40}]\text{O}_{40}$, исходя из предположения окисления $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{5+}$ в присутствии дополнительных ионов V^{5+} , и подтвержден нейтрондифракционным исследованием (рис. 2б, модель 3).

Рис. 2. Модели строения твердых растворов семейства силленита в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$: $\text{Bi}_{24}[(\text{V}^{5+}\text{O}_4)(\text{Bi}^{3+}\text{O}_4)]\text{O}_{32}$ – модель 2 [7] (а), $[\text{Bi}_{1.50}^{5+}\text{V}_{0.10}^{5+}\square_{0.40}]\text{O}_{40}$ – модель 3 [8] (б), $\text{Bi}_{24}(\text{V}_{1.78}^{5+}\text{Bi}_{0.06}^{3+}\square_{0.16})\text{O}_{40}\text{O}_{i(0.54)}$ – модель 4 [3] (в), $(\text{Bi}_{24-x}\square_x)[\text{Bi}_y^{3+}\text{V}_{i-y}^{5+}]\text{O}_{40}$ – модель 5 (г).

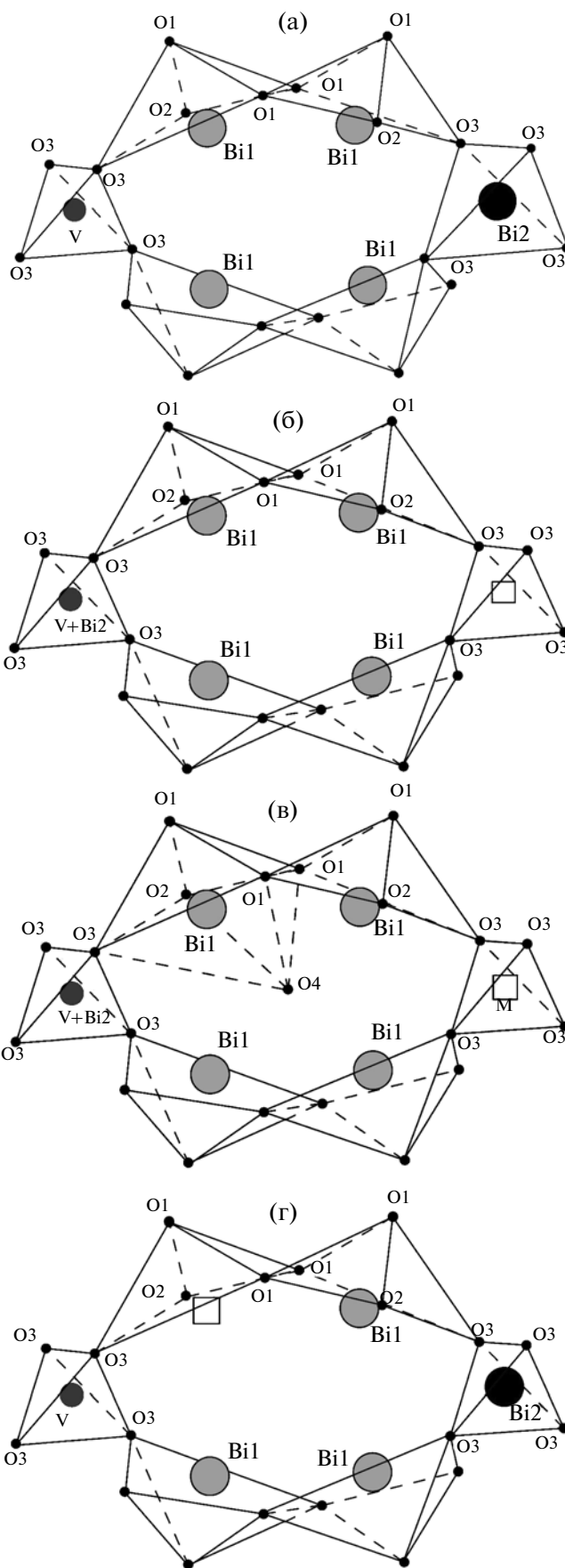


Таблица 1. Состав и некоторые кристаллохимические характеристики исследованных образцов

Наименование и вид образца	Уточненный состав; R , %; D , %	Пр. гр.	Параметр ячейки a , Å
Образец №1 Монокристалл	$(\text{Bi}_{23.4(1)}\square_{0.6})[\text{Bi}_{0.02(1)}^{3+}\text{V}_{0.98}^{5+}\text{I}_2\text{O}_{40}; (\text{JANA 2000})$ $R_I = 4.67, wR_2 = 6.28; D = 6.4;$ $(\text{Bi}_{23.3(1)}\square_{0.7})[\text{Bi}_{0.011(2)}^{3+}\text{V}_{0.989}^{5+}\text{I}_2\text{O}_{40}$ $(\text{SHELXL97}) R_I = 4.30, wR_2 = 8.91; D = 6.3;$	$I23$	10.19430(6)
Образец №2 Измельченные в порошок монокристаллы	$(\text{Bi}_{23.9(1)}\square_{0.1})[\text{Bi}_{0.41(1)}^{3+}\text{V}_{0.59}^{5+}\text{I}_2\text{O}_{40};$ $R_p = 13.78, R_{wp} = 17.21; D = 3.2;$ $(\text{Bi}_{23.9(1)}\square_{0.1})[(\text{Bi}_{0.82(2)}^{3+}\text{O}_4)(\text{V}_{1.18}^{5+}\text{O}_4)]\text{O}_{32};$ $R_p = 13.69, R_{wp} = 17.10; D = 2.0$		10.2144(2)

Монокристаллы исходного состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$ с $a = 10.247(8)$ Å, выращенные методом Чохральского, были исследованы с применением нейтронного излучения [4]. При уточнении кристаллической структуры без учета катионов в тетраэдрической позиции $2a$ оказалось, что высота пика остаточной ядерной плотности в позиции $2a$ на разностном синтезе Фурье незначительно превышала уровень фона. Авторы предположили, что в данную позицию входят как атомы Bi с положительной рассеивающей способностью, так и рассеивающие в противофазе атомы V в соотношении $\text{V}:\text{Bi} = 0.945:0.055$, обеспечивающем приблизительно нулевое эффективное рассеяние нейтронов. Кроме того, на разностном синтезе был обнаружен компактный пик с координатами $1/2, 0, 0$ (позиция $6b$), что позволило также предположить возможность статистического заселения данной позиции атомами кислорода – O4 с коэффициентом заселенности $\mu = 0.09(1)$. На основании межатомного расстояния $d_{(M-O)} = 1.725$ Å, полученного из структурного анализа, авторами [4] было установлено зарядовое состояние ионов V^{5+} и вместе с очередным предположением о нахождении в тетраэдрической позиции ионов Bi^{3+} записана химическая формула исследуемого силленита в виде $\text{Bi}_{24}(\text{V}_{1.78}^{5+}\text{Bi}_{0.06}^{3+}\square_{0.16})\text{O}_{40.54}$ или $\text{Bi}_{24}(\text{V}_{1.78}^{5+}\text{Bi}_{0.06}^{3+}\square_{0.16})\text{O}_{40}\text{O}_{i(0.54)}$ ($d_{(\text{Bi}-\text{O})\text{cp}} = 2.3673(9)$ Å, $d_{(\text{V}, \text{Bi}, \square)-\text{O}} = 1.725$ Å) (рис. 2в, модель 4).

Итак, на основании имеющихся на сегодняшний день структурных данных можно заключить, что из шихты $\text{Bi}_{24}\text{V}_2^{5+}\text{O}_{40}$ получены фазы разных составов (с присутствием ионов висмута в тетраэдрической позиции, согласно всем литературным данным, с вакансиями или без вакансий в той же позиции, с внедренными атомами кислорода или без дополнительных атомов), структуры которых описываются тремя разными моделями.

Было выполнено рентгеноструктурное изучение ванадийсодержащего силленита, анализ ре-

зультатов которого и является целью настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидротермальный синтез оранжевых кубических монокристаллов $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$ спонтанного зарождения с размерами до 1 мм (исходная шихта – смесь NaBiO_3 с BiVO_4 , растворитель – водный раствор NaOH концентрации до 30 мас. %) проводился методом температурного перепада в автоклавах, футерованных контактными вкладышами из фторопласта-4, емкостью 300 см³ при температуре 310°C, температурном перепаде в 40°C и давлении 500 кг/см² (табл. 1).

Рентгеноструктурное исследование было выполнено на сферическом образце (образец 1) оранжевого цвета диаметром ~0.2 мм, полученном путем обкатки кубического монокристалла номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$.

Съемка образца была выполнена на рентгеновском дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD детектором при комнатной температуре (MoK_α -излучение). Кристаллическая структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ JANA2000 [10] и SHELXL97 [11] (табл. 2).

Образец, представляющий собой измельченные в порошок синтезированные оранжевые монокристаллы того же номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (образец 2), снят на рентгеновском дифрактометре HZG-4 (CuK_α , Ni-фильтр) с вращением в пошаговом режиме (сканирование с шагом 0.02°, время набора импульсов 15 с, интервал углов 2θ : 10°–100°). Для идентификации образовавшихся фаз проводился рентгенофазовый анализ с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF2. Примесей и дифракционных отражений, не относящихся к другим фазам, а также к силленитам с пр. гр. $I23$, обнаружено не было. Параметры элементарной ячейки

Таблица 2. Кристаллографические характеристики исследованных монокристаллов и данные эксперимента

Характеристика	Образец №1	
Метод исследования	Рентгенография	
a , Å	10.19430(6)	
V , Å ³	1059.430(11)	
Пр. гр., Z	$I23$, 1	
D_x , г/см ³	9.021	
Пределы h, k, l	$-18 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 21, -22 \leq l \leq 21$	
$2\theta_{\text{max}}$, град	102.14	
Учет поглощения	Сфера	
Коэффициент поглощения, μ , мм ⁻¹	97.42	
Число отражений	81414	
Рефлексы, не удовлетворяющие законам погасания пр. гр. $I23$	НЕТ	
Программы	JANA2000	SHELXL97
Количество рефлексов в МНК/всех рефлексов	1056/1073	1916/1952
Число уточняемых параметров	27	29
Весовая схема	$1/\sigma + (0.02F)^2$	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0352P)^2]$ $P = (\text{Max}(F_h^2, 0) + 2F_p^2)/3$
Уточненный состав	$(\text{Bi}_{23.4(1)\square_{0.6}})[\text{Bi}_{0.02(1)}^{3+}\text{V}_{0.98}^{5+}]_2\text{O}_{40}$	$(\text{Bi}_{23.3(1)\square_{0.7}})[\text{Bi}_{0.011(2)}^{3+}\text{V}_{0.989}^{5+}]_2\text{O}_{40}$
R_1/wR_2 , %	4.67/6.28	4.30/8.91
S	1.225	1.411

уточнены с помощью программы DICVOL04 [11] (табл. 1).

Все расчеты по уточнению состава и структуры измельченного в порошок образца проводились полнопрофильным методом Ритвелда с применением пакета программ DBWS-9411 [13] и Full-Prof Suite [14]. Для описания формы пика выбрана функция псевдоВойта при 8.0 FWHM, где FWHM – полуширина пика. После уточнения коэффициента приведения к абсолютной шкале, фона, нуля счетчика, смещения образца, следовал этап уточнения профильных и структурных параметров при уточняемом фоне. Структурные параметры уточнялись следующими этапами: сначала только координаты атомов, затем тепловые параметры в изотропном приближении, а потом и в анизотропном при фиксированных позиционных параметрах и заселенности позиций. В заключение уточнялись заселенности каждой позиции при фиксированных позиционных и тепловых параметрах, а потом и совместно тепловые параметры и заселенность отдельной позиции.

Критериями правильности уточнения структур и определения состава служили минимальные значения R -факторов, корректные значения тепловых параметров и межатомных расстояний. По методу Ю.А. Пятенко для оценки правильно

определенных кристаллических структур рассчиты-

валась величина D ($D = \frac{\sum |\Delta|}{\sum (v_a)}$, $|\Delta| = |\sum v_i - v_a|$, где v_i – валентное усилие, v_a – формальный заряд аниона), которая должна быть <5% по данным [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–4 представлены характеристики эксперимента и результаты структурного анализа образцов номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$. При уточнении структуры и состава образца 1 с параметром ячейки $a = 10.19430(6)$ Å по программе JANA2000 получены следующие результаты.

Заселенность позиции $\text{Bi}1$ уменьшается от $\mu = 1$ до $\mu = 0.97(5)$ при весьма незначительном уменьшении R -фактора от 4.69 до 4.67% (табл. 3).

Заселенности кислородных позиций оставались равной единице (с учетом погрешности определения) (табл. 3).

Уточнение заселенности позиции M с разными исходными составами ($\text{V}, \text{Bi}, \text{Bi} > \text{V}, \text{Bi} < \text{V}, \text{Bi} = \text{V}$) при фиксированных тепловых параметрах данной позиции, а также совместное уточнение тепловых параметров и заселенности этой позиции привело к значению изотропного теплового пара-

Таблица 3. Координаты атомов, эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{эКВ}} \times 10^2$ (\AA^2) и заселенность позиций μ в структурах исследованных образцов

Параметр*	Образец №1		Образец №2
	JANA2000	SHELXL97	
Bi1	<i>x</i>	0.17761(4)	0.82241(1)
	<i>y</i>	0.32200(4)	0.67790(1)
	<i>z</i>	0.02314(4)	0.97679(1)
	μ	0.98(5)	0.97(5)
	$U_{\text{эКВ}}$	1.104(7)	1.114(1)
	$U_{\text{эКВ}}$	1.104(7)	1.114(1)
Bi2	μ	0.017(12)	0.011(2)
	$U_{\text{эКВ}}$	0.64(3)	0.64(2)
V	μ	0.983(12)	0.989(2)
	$U_{\text{эКВ}}$	0.64(3)	0.64(2)
O1	<i>x</i>	0.1332(8)	0.8665(2)
	<i>y</i>	0.2480(8)	0.7522(2)
	<i>z</i>	0.4898(7)	0.5093(2)
	μ	1.0	1.0
	$U_{\text{эКВ}}$	1.23(14)	1.20(3)
	$U_{\text{эКВ}}$	1.23(14)	1.20(3)
O2	<i>x</i>	0.1983(8)	0.8010(2)
	μ	1.0	1.0
	$U_{\text{эКВ}}$	1.11(10)	1.15(5)
O3	<i>x</i>	0.9048(12)	0.0961(3)
	$U_{\text{эКВ}}$	2.14(17)	1.81(7)
O ^{I3}	<i>x</i>		0.904(2)
O ^{II3}	<i>x</i>		0.878(2)
O3	μ	1.0	1.0
O ^{I3}	μ		0.59**
O ^{II3}	μ		0.41**
O3	$U_{\text{эКВ}}$	2.14(17)	1.81(7)
O ^{I3}	$U_{\text{эКВ}}$		0.7(3)
O ^{II3}	$U_{\text{эКВ}}$		0.8(3)

* Bi1 – позиция 24*f*: *x*, *y*, *z*; Bi2, Si и V – позиция 2*a*: 0, 0, 0; O1 – позиция 24*f*: *x*, *y*, *z*; O2 и O3 – позиция 8*c*: *x*, *x*, *x*.

** Параметр не уточнялся.

метра ($U_{\text{эКВ}} \times 10^2 = 0.64(3) \text{\AA}^2$), характерному для силленита с $M = \text{Bi} + \text{V}$ ($U_{\text{эКВ}} \times 10^2 = 0.6 \text{\AA}^2$) [4], и минимальному значению *R*-фактора ($R_1 = 4.67\%$, $wR_2 = 6.28\%$) при составе позиции $M = (\text{Bi}_{0.02(1)}^{3+}\text{V}_{0.98}^{5+})$ ($d_{M-O} = 1.681(12) \text{\AA}$) (табл. 2, 3).

Анализ остаточной электронной плотности свидетельствует об отсутствии пиков $>0.19 \text{ э/\AA}^3$ с координатами:

– 1/2, 0, 0, которые были найдены в структуре $\text{Bi}_{24}(\text{V}_{1.78}^{5+}\text{Bi}_{0.06}^{3+}\square_{0.16})\text{O}_{40.54}$ для внедренного добавочного кислорода O4 [4] (модель 4),

– *x*, *x*, *x* с *x* ~ 0.88 и с *x* ~ 0.91 для расщепленных атомов кислорода в левой энантиоморфной

Таблица 4. Основные межатомные расстояния *d* (\AA) в структурах исследованных образцов

Связь	Образец №1		Образец №2	
	JANA2000	SHELXL97		
Bi1—O1	2.084(8)	2.080(2)		2.082(3)
	—O1	2.168(8)	2.175(2)	2.188(4)
	—O1	2.595(8)	2.590(2)	2.582(3)
	—O2	2.196(8)	2.1987(8)	2.201(3)
	—O3	2.740(12)	2.735(2)	
[Bi—O] _{ср}	2.356(5)	2.356(2)	× O ^{I3}	2.736(6)
			× O ^{II3}	2.584(6)
M—O	1.681(12)	1.696(5)	–4 × O ^{I3}	1.698(1)
			–4 × O ^{II3}	2.158(1)

форме, которые обнаружены в структуре $\text{Bi}_{24}^{3+}[(\text{V}^{5+}\text{O}_4)(\text{Bi}^{3+}\text{O}_4)]\text{O}_{32}$ [8] (модель 2).

Найденные вакансии в позиции Bi1 – $V_{\text{Bi}}^{\text{III}}$ и отсутствие кислородных вакансий, выявленные антиструктурные дефекты – Bi_V^{II} (придерживаемая гипотезы о зарядовом состоянии ионов Bi^{3+} в позиции *M* [4]), минимальное значение *R*-фактора (табл. 2), оранжевый цвет образца, обязанный присутствием ионов V^{5+} , корректные величины *D* (табл. 1) и выполнение условия электронейтральности позволили записать состав образца 1 в виде $(\text{Bi}_{23.4(1)}\square_{0.6})[\text{Bi}_{0.02(1)}^{3+}\text{V}_{0.98}^{5+}]_2\text{O}_{40}$ (рис. 2*г*, модель 5). Параметр элементарной ячейки данной фазы и “средневзвешенное” межатомное расстояние *M*–*O* в изученной структуре логично меньше аналогичных характеристик известных фаз со структурой силленита в системе Bi_2O_3 – V_2O_3 [4, 8, 9], что косвенно подтверждает правильность определенного нами состава.

Проведение аналогичных этапов уточнения структуры монокристаллического образца 1 по программе SHELXL97 привело к составу $(\text{Bi}_{23.3(1)}\square_{0.7})[\text{Bi}_{0.011(2)}^{3+}\text{V}_{0.989}^{5+}]_2\text{O}_{40}$, который отличается от рассчитанного по программе JANA2000 $((\text{Bi}_{23.4(1)}\square_{0.6})[\text{Bi}_{0.02(1)}^{3+}\text{V}_{0.98}^{5+}]_2\text{O}_{40})$ в пределах погрешности. Данный факт подтверждает правильность предложенной структурной модели.

В составе измельченных кристаллов оранжевого цвета номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_4$ (образец 2) с большим параметром элементарной ячейки ($a = 10.2144(2) \text{\AA}$), чем у образца 1, должно быть и большее в нем содержание ионов Bi ($r_{\text{Bi}^{3+}} > r_{\text{V}^{5+}}$). Действительно, согласно результатам полнопрофильного уточнения структуры (рис. 2*г*, модель 5), эта фаза имеет состав

$(\text{Bi}_{23.9(1)\square_{0.1}})[\text{Bi}_{0.41(1)}^{3+}\text{V}_{0.59}^{5+}]_2\text{O}_{40}$ ($d_{M-\text{O}} = 1.769(2)$ Å). Уточнение структуры образца 2 в рамках модели 2 (рис. 2а) не исключает расщепление позиции атома кислорода O3 на две — O^{13} и O^{13} — с координатами соответственно $x \sim 0.878(2)$ и $x \sim 0.904(2)$ (левая энантиоморфная форма) и образованием двух тетраэдров разных размеров $d_{V-\text{O}} = 1.698(1)$ Å и $d_{\text{Bi}-\text{O}} = 2.158(1)$ Å, как это было найдено для структуры $\text{Bi}_{24}^{3+}[(\text{V}^{5+}\text{O}_4)(\text{Bi}^{3+}\text{O}_4)]\text{O}_{32}$ [8]. При переходе от строения $(\text{Bi}_{23.9(1)\square_{0.1}})[\text{Bi}_{0.41(1)}^{3+}\text{V}_{0.59}^{5+}]_2\text{O}_{40}$ к строению $(\text{Bi}_{23.9(1)\square_{0.1}})[(\text{Bi}_{0.82(2)}^{3+}\text{O}_4)(\text{V}_{1.18}^{5+}\text{O}_4)]_2\text{O}_{32}$ несколько уменьшились как значения R -факторов (с $R_p = 13.78\%$ до $R_p = 13.69\%$), так и величина D (от 3.2 до 2.0%), характеризующая правильность определения кристаллической структуры по результатам расчета локального баланса валентностей. Несмотря на то что нет явного преимущества выбора одной из двух моделей ($(\text{Bi}_{23.9(1)\square_{0.1}})[\text{Bi}_{0.41(1)}^{3+}\text{V}_{0.59}^{5+}]_2\text{O}_{40}$ или $(\text{Bi}_{23.9(1)\square_{0.1}})[(\text{Bi}_{0.82(2)}^{3+}\text{O}_4)(\text{V}_{1.18}^{5+}\text{O}_4)]_2\text{O}_{32}$), описывающей строение образца 2, ясно одно, что ионы Bi^{3+} находятся в центре правильного тетраэдра BiO_4 .

Таким образом, на основании полученных результатов прецизионного структурного анализа фаз номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$ можно заключить о возможности образования в них разной концентрации антиструктурных дефектов — $\text{Bi}_{\text{V}}^{\square}$ в позиции M и вакансий в позиции $\text{Bi}1 - \text{V}_{\text{Bi}}^{\square}$, которые в данной системе обнаружены впервые (рис. 2г, модель 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др.* Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ РАН, 2004. 312 с.
2. *Sillen L.G.* // Arkiv Kemi. Miner. Geologi. A. 1937. V. 12. № 18. P. 1.
3. *Craig D.C., Stephenson N.C.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. P. 1.
4. *Радаев С.Ф., Симонов В.И.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 914.
5. *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Svensson C.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71(2). P. 788.
6. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 6. P. 751.
7. *Melnikova T.I., Kuz'micheva G.M., Dubovsky A.B. et al.* // Book of Abstracts of 17. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Hannover, 09-12 März 2009. P. 117.
8. *Юдин А.Н., Победимская Е.А., Терентьева Л.Е. и др.* // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 10. С. 1715.
9. *Soubeyroux J.L., Devalette M., Khachani N. et al.* // J. Solide State Chem. 1990. V. 86. P. 59.
10. *Dusek M., Petricek V., Wunschel M. et al.* // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 398.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
12. *Boultif A., Louër D.* // J. Appl. Cryst. 2004. 37. P. 724.
13. *Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S. et al.* User's guide to program DBWS-9411. 30 March 1995.
14. *Juan Rodriguez-Carvajal.* An introduction to the program FullProf 2000. July 2001.
15. *Пятенко Ю.А.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 773.