

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. ЗАСЛАВСКИЙ и Р. А. ЗВИНЧУК

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ Ta_2O_5 С V_2O_3 И СТРУКТУРЕ $TaVO_4$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 13 IV 1953)

Получение монокристаллов Ta_2O_5 из расплава V_2O_3 было описано Холмквистом (1). Полученные таблички гексагонального облика с сильным двупреломлением и отношением осей 0,8288 : 1 : 0,8239 описаны им как кристаллы Ta_2O_5 . Этот способ был проверен нами в связи со структурными исследованиями в системе тантал — кислород.

Получение исходных препаратов. Металлический Та (жесть)* хлорировался при 200—250° и возогнанный $TaCl_5$ обрабатывался водяным паром при 350—400° с образованием аморфного Ta_2O_5 .

Полученный продукт содержал весь Nb исходного металла; содержание других примесей заметно снижалось за счет вымывания при гидролизе. В ряде опытов использовался Ta_2O_5 , очищенный от Nb. Использовался также Ta_2O_5 , полученный сжиганием металлических опилок в трубчатой печи при 700—750°. Борный ангидрид получался из х. ч. H_3BO_3 в платиновой чашке при 500—600°.

Кристаллизация Ta_2O_5 . Танталовый и борный ангидриды сплавлялись в платиновой чашке при соотношении (1) 1 : 15 и выдерживались при 850—950°. Не наблюдалось сколько-нибудь заметного растворения Ta_2O_5 . Через 140—180 час. в аморфной массе Ta_2O_5 под расплавом V_2O_3 появлялись «искорки» кристаллических зародышей.

Примерно через 360—400 час. основная масса Ta_2O_5 закристаллизовывалась, плав охлаждался и выщелачивался кипящей водой и 10% раствором КОН. Были получены бесцветные** кристаллики облика тетрагональной дипирамиды (размерами около 0,1 мм), нерастворимые в кислотах, уд. веса 7,62 г/см³.

Они были приняты за Ta_2O_5 , однако последующий структурный анализ установил, что данное вещество могло быть только соединением $Ta_2O_5 \cdot V_2O_3$. Это было подтверждено химическим и структурным анализами. Было установлено, что при «кристаллизации из V_2O_3 » происходит увеличение веса Ta_2O_5 на 14,5%, тогда как при образовании $Ta_2O_5 \cdot V_2O_3$ привес должен быть в 15,74%. При этом следует учитывать трудность определения конца «кристаллизации» всей массы Ta_2O_5 . Содержание бора (по спектральному анализу) отвечает формуле $Ta_2O_5 \cdot V_2O_3$.

Определение элементарной ячейки и пространственной группы $Ta_2O_5 \cdot V_2O_3$. Хорошо огранный кристаллик (~ 0,1 мм) при помощи микроскопа был установлен на кристаллодержателе универсальной камеры. Окончательная установка производилась по методу, разработанному С. С. Квитка, Ю. Н. Сокурским и М. М. Уман-

* Металл содержал (по спектральным данным М. М. Клера): Nb 2%; W 0,05%; Ti 0,1%; Zr 0,05%; Fe и Ag следы.

** В опытах, где исходный Ta_2O_5 был получен сжиганием металла в воздухе, кристаллы имели ярко желтую окраску.

ским, при помощи лауэграмм, после чего был определен диффракционный класс D_4 , — $4/mmm$. Из рентгенограмм вращения и колебания вокруг оси a (на медном излучении) были определены периоды идентичности: $a = 6,22$ кХ и $c = 5,50$ кХ, а также индцированы рефлексы 0, I и II слоевых линий.

Дальнейшее исследование выполнялось на рентгеногонометре НИХИ ЛГУ, дающем неискаженное изображение обратной решетки (2).

Развертки трех слоевых линий (на Мо — К-излучении) подтвердили результаты метода колебания. Полученные погасания однозначно определяют диффракционный символ $4/mmm$ I — $/a — d$ и пространственную группу $D_{4h}^{19} — I 4/amd$. Точное определение параметров произведено по порошкограмме в камере ВРС ЛГУ (диаметр 143,2 мм). Углы диффракции измерялись с точностью до $0,03^\circ$. Получены значения:

$$a = 6,201 \text{ кХ}, c = 5,475 \text{ кХ}, c/a = 0,882.$$

Из объема ячейки ($210,5 \text{ кХ}^3$) и уд. веса $7,62 \text{ г/см}^3$ явствует, что кристаллы (данной пространственной группы D_{4h}^{19}) не могут иметь состав Ta_2O_5 , так как при наименьшей кратности точек (четыре) требуется $4Ta_2O_5$ в ячейке, а при этом вычисленный и опытный уд. веса не согласуются. Химическим анализом установлен состав кристаллов $Ta_2O_5 \cdot V_2O_5$.

Тогда при наличии в ячейке двух «молекул» вычисляемая плотность $7,90 \text{ г/см}^3$ близка к опытной, а число атомов каждого сорта полностью согласуется с кратностями положений пространственной группы (3).

Определение координат атомов. Из дополнительных погасаний рефлексов общего типа *: $2k + l = 2n + 1$ и $2K + L = 4n$ следует, что атомы Та и атомы В находятся в частных 4-кратных положениях (a) и (b) (3):

$$(a) \text{ Та } 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}; \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$$

$$(b) \text{ В } 00 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}.$$

Координаты 16-кратных позиций атомов кислорода (h) были определены методом проб и равны: $x = 0,17$ и $z = 0,32$.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий порошкограммы $TaVO_4$

hkl	$\left(\frac{d}{n}\right), \text{ кХ}$	Измеренная интенсивность *	Рассчитанная интенсивность	
			с учетом кислорода	без учета кислорода
101	4,088	0,55	0,54	0,65
200	3,093	0,76	0,58	0,53
211	2,471	0,48	0,51	0,80
112	2,320	0,62	0,54	0,74
220	2,191	0,23	0,21	0,34
202	2,054	оч. слаб.	0,02	0,00
301	1,931	0,60	0,48	0,32
103	1,747	0,33	0,35	0,28
321	1,640	0,57	0,61	0,50
312	1,592	1,00	1,00	1,00
400	1,549	0,35	0,26	0,24
213	1,523	0,35	0,40	0,47
411	1,450	0,33	0,31	0,42

* Измерялись максимальные почернения.

* Рефлексы, обусловленные только атомами кислорода, немногочисленны и ничтожны по интенсивности.

Измеренные и вычисленные интенсивности (табл. 1) показывают хорошее схождение*.

Рассмотрение полученных данных приводит к структурному типу ⁽¹⁾ $ZrSiO_4$ (рис. 1). Поэтому новой структуре следует приписать формулу $TaBO_4$. Элементарная ячейка содержит 4 «молекулы».

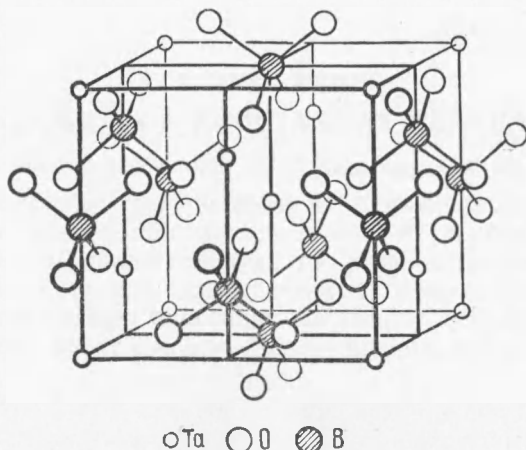


Рис. 1. Структура $TaBO_4$ (тип $ZrSiO_4$)

Координационным полиэдром для тантала является «восьмивершинник Белова» ⁽⁵⁾, для бора — тетраэдр. Коэффициент упаковки $\sim 72\%$. Межатомные расстояния: B—O (*d*) 1,43 кХ; Ta—O (*e*) 2,03 кХ; Ta—O (*f*) 2,10 кХ.

Авторы выражают признательность М. М. Клеру за спектральные определения и С. М. Ария за предоставленные образцы очищенного Ta_2O_5 .

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. J. Holmquist, Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 3, 183 (1897). ² W. E. Jong, J. Voigtman, Z. f. Kristallogr., A 98, 456 (1938). ³ Интернациональные таблицы для определения кристаллических структур, ч. 1, 1935. ⁴ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 654. ⁵ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, изд. АН СССР, 1957, стр. 206.

* Из 44 обработанных линий рентгенограммы приведены лишь первые 13.