Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

П. И. КРИПЯКЕВИЧ и Е. И. ГЛАДЫШЕВСКИЙ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $CrBe_{12}$, VBe_{12} и $NbBe_{12}$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 III 1955)

В некоторых металлических системах R — X, где R — компонент с более крупными, а X — с менее крупными атомами, образуются соединения состава RX_{11}, RX_{12} или RX_{13}. Мы поставили себе целью выяснить, в каких системах переходной металл—бериллий существуют соединения указанных составов. В настоящее время уже известно несколько соединений переходных металлов с бериллием, имеющих высокое содержание Be, например $CeBe_{13}$, UBe_{13}, $ThBe_{13}$, $ZrBe_{13}$ (1), $TiBe_{12}$ (2). Предметом нашего исследования являются системы Cr — Be, V — Be и Nb — Be; в первых двух из них были известны только соединения RX_2 типа $MgZn_2$ (3), а система Nb — Be до сего времени не изучалась.

Мы изготовили ряд двойных сплавов хрома, ванадия и ниобия с высоким содержанием бериллия, исследовали их порошки рентгеноструктурным методом и установили, что при содержании Be, близком к 92 ат. % (по анализу), в каждой системе образуется соединение: рентгенограммы порошка сплавов указанного состава одинаковы между собой и резко отличаются от рентгенограмм бериллия и соединений RX_2. Линии на рентгенограммах индицируются при помощи кривых Хелла для тетрагональной объемноцентрированной решетки с $c/a = 0{,}577 = 1/\sqrt{3}$ (табл. 1). При этом значении c/a линии (101) и (200), (211) и (220) и т. д. совпадают; при других значениях c/a имело бы место расщепление линий. Для соединения хрома с бериллием константа решетки $a \approx 7{,}2$ kX. Мы предположили, что найденные соединения относятся к типу $ThMn_{12}$ (4). Расчет числа атомов в элементарной ячейке (N), проведенный на основе определенного нами удельного веса сплава $CrBe_{12}$ ($\rho = 2{,}51$), приводит к $N = 26{,}8 \approx 26$ (как в структуре типа $ThMn_{12}$), а наблюдаемые интенсивности линий согласуются с рассчитанными для типа $ThMn_{12}$; принятые значения параметров: $x_i = 0{,}361$ и $x_j = 0{,}277$ (табл. 1).

Таким образом, новым соединениям в системах Cr — Be, V — Be и Nb — Be следует приписать состав RBe_{12} (где R = Cr, V, Nb) и структуру типа $ThMn_{12}$ (пространственная группа $D_{4h}^{17} - I4/mmm$) со следующими положениями атомов:

$$\left.\begin{array}{l} 2\ \mathrm{R}\,(a): 000 \\ 8\ \mathrm{Be}\,(f): {}^1/_4{}^1/_4{}^1/_4,\ {}^3/_4{}^3/_4{}^1/_4,\ {}^1/_4{}^3/_4{}^1/_4,\ {}^3/_4{}^1/_4{}^3/_4 \\ 8\ \mathrm{Be}\,(i): x00,\ \bar{x}00,\ 0x0,\ 0\bar{x}0;\ x_i = 0{,}361 \\ 8\ \mathrm{Be}\,(j): x{}^1/_2 0,\ \bar{x}{}^1/_2 0,\ {}^1/_2 x 0,\ {}^1/_2 \bar{x} 0;\ x_j = 0{,}277 \end{array}\right\} + (000,\ {}^1/_2{}^1/_2{}^1/_2)$$

Атомы в структурах соединений $CrBe_{12}$, VBe_{12} и $NbBe_{12}$ имеют координационные числа, равные и больше 12, что свойственно структурам с плотнейшей упаковкой атомов различного размера (с плотнейшей упаковкой второго рода) (5). Атом R окружен 20 атомами X (Be), образующими

Таблица 1

Рентгенограммы порошка соединений $CrBe_{12}$, VBe_{12} и $NbBe_{12}$ (излучение Cr (неотфильтрованное)*; диаметр камеры 57,4 мм)

$h^2+k^2+3l^2$	hkl	$CrBe_{12}$				VBe_{12}				$NbBe_{12}$			
		$\sin^2\vartheta$ набл.	$\sin^2\vartheta$ расч.**	I набл.	I расч.	$\sin^2\vartheta$ набл.	$\sin^2\vartheta$ расч.**	I набл.***	I расч.	$\sin^2\vartheta$ набл.	$\sin^2\vartheta$ расч.**	I набл.	I расч.
2	110	0,050	0,050	60	127	0,049	0,050	60	126	0,048	0,048	40	126
4	101 200	0,100	0,100	60	139 5 — 144	0,099	0,099	60	144	0,097	0,097	80	171 78 — 249
8	211 220	0,201	0,200	70	154 35 — 189	0,199	0,199	70	189	0,193	0,193	80	195 47 — 242
10	310	0,250	0,251	40	60	0,250	0,248	40	60	0,244	0,242	40	69
12	002 301	0,304	0,301	50	17 55 — 72	0,297	0,298	60	72	0,292	0,290	50	19 67 — 86
14	112	0,354	0,351	15	17	0,349	0,348	15	17	0,336	0,338	30	35
16	202 321 400	0,405	0,402	100	56 90 35 — 181	0,398	0,397	100	181	0,389	0,386	80	66 119 40 — 225
18	330	0,451	0,452	10	12	0,448	0,446	15	12	0,440	0,435	60****	21
20	222 411 420	0,502	0,502	5	0,02 6 1 — 7	отс.	0,496	0	7	0,490	0,483	30	8 31 12 — 51
22	312	0,553	0,552	40	29	0,549	0,546	30	29	0,535	0,531	30	64
26	510	0,655	0,653	25	19	0,646	0,646	30	19	0,637	0,627	20	40
28	103 402 431 501	0,707	0,703	50	9 13 23 11 — 56	0,700	0,695	40	56	0,684	0,676	70	27 33 63 31 — 154
30	332	0,758	0,753	30	43	0,744	0,745	30	43	0,727	0,725	30	94
32	213 422 521 440	0,808	0,803	80	34 48 41 18 — 141	0,801	0,795	60	141	0,780	0,773	100	92 112 103 35 — 342
34	530	0,854	0,853	40	35	0,849	0,845	25	35	0,831	0,821	50****	79
36	303 600	0,909	0,904	50	49 16 — 65	0,899	0,895	40	65	0,879	0,869	40	115 48 — 163
38	512	0,957	0,954	70	111	0,948	0,944	50	111	0,922	0,918	80	310

* Приведены только α-линии.

** $\sin^2\vartheta_{CrBe_{12}}=0{,}0251\left(h^2+k^2+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right)=0{,}0251\,(h^2+k^2+3l^2)$; $\sin^2\vartheta_{VBe_{12}}=0{,}0248\,(h^2+k^2+3l^2)$; $\sin^2\vartheta_{NbBe_{12}}=0{,}0242\,(h^2+k^2+3l^2)$.

*** Интенсивности, рассчитанные для VBe_{12}, близки к рассчитанным для $CrBe_{12}$.

**** Повышенная интенсивность линий 330 и 530 (по сравнению с рассчитанной) обусловлена примесью бериллия (линии 101α и 110β).

20-вершинник, как в структуре типа $BaHg_{11}$ (6). Атомы Be окружены 12 или 14 атомами (табл. 2); координационные сферы вокруг атомов Be(*f*) и Be(*j*) представляют собой кристаллографические икосаэдры (7), деформированные вследствие различного размера атомов, находящихся в вершинах. Икосаэдрическую конфигурацию вокруг атомов X встречаем, кроме структуры типа $ThMn_{12}$, в структурах с плотнейшей упаковкой второго рода: RX(MgZn), R_6X_7(W_6Fe_7), RX_2($MgZn_2$, $MgCu_2$, $MgNi_2$), RX_5($CaZn_5$), R_2X_{11}(Mg_2Zn_{11}), RX_{13}($NaZn_{13}$) (5), RX_{11}($BaCd_{11}$) (8). Среднее координационное число в структуре типа $ThMn_{12}$ (13,2) выше, чем координационное число у плотнейших упаковок атомов одинакового размера (плотнейших упаковок первого рода).

Принимая во внимание рассмотренные структурные характеристики, целесообразно относить соединения типа $ThMn_{12}$ к классу плотнейших упаковок второго рода.

Таблица 2

Координационные числа и междуатомные расстояния в структурах $CrBe_{12}$, VBe_{12}, $NbBe_{12}$

№ №	Координационные числа	Междуатомные расстояния $d(kX)$			Конфигурации координационных сфер
		$CrBe_{12}$	VBe_{12}	$NbBe_{12}$	
1	R — 8Be (*f*)	2,75	2,77	2,81	20-вершинник
2	R — 4Be (*i*)	2,60	2,62	2,66	
3	R — 8Be (*j*)	2,89	2,90	2,94	
4	Be (*f*) — 2Be (*f*)	2,08	2,09	2,12	икосаэдр (деформированный)
5	Be (*f*) — 4Be (*i*)	2,24	2,25	2,27	
6	Be (*f*) — 4Be (*j*)	2,09	2,10	2,12	
7	Be (*f*) — 2R	см. № 1			
8	Be (*i*) — 1Be (*i*)	2,00	2,01	2,04	14-вершинник
9	Be (*i*) — 4Be (*i*)	2,52	2,54	2,56	
10	Be (*i*) — 2Be (*j*)	2,31	2,32	2,35	
11	Be (*i*) — 2Be (*j*)	2,24	2,25	2,28	
12	Be (*i*) — 4Be (*f*)	см. № 5			
13	Be (*i*) — 1R	см. № 2			
14	Be (*j*) — 2Be (*j*)	2,28	2,29	2,33	икосаэдр (деформированный)
15	Be (*j*) — 2Be (*i*)	см. № 10			
16	Be (*j*) — 2Be (*i*)	см. № 11			
17	Be (*j*) — 4Be (*f*)	см. № 6			
18	Be (*j*) — 2R	см. № 3			
	Be — Be (среднее)	2,24	2,25	2,28	

Константы элементарных ячеек $CrBe_{12}$, VBe_{12}, $NbBe_{12}$ приведены в табл. 3, а рассчитанные на их основе междуатомные расстояния (d) — в табл. 2. Расстояния между атомами R и Be (d_{R-Be}) больше сумм радиусов $r_R + r_{Be}$ (например, у $CrBe_{12}$ минимальное d_{R-Be} равно 2,60 kX, а $r_{Cr} + r_{Be} = 2{,}40$ kX); d_{Be-Be} могут быть и меньше и больше суммы радиусов. Междуатомные расстояния в структурах исследуемых соединений близки друг к другу. Увеличение d в ряду $CrBe_{12} — VBe_{12} — NbBe_{12}$ обусловлено возрастанием атомных радиусов в ряду Cr — V — Nb (1,27 → 1,34 → 1,45 kX). Интересно сравнить ряды структур $CrBe_{12}$ — VBe_{12} и $CrBe_2$ — VBe_2: во втором из них увеличение среднего d_{X-X} значительно больше (2,12 → 2,19 kX), чем в первом (2,24 → 2,25 kX), так как влияние размера атомов R на расстояния X — X усиливается при увеличении содержания компонента R в соединении.

Таблица 3

Константы элементарных ячеек $CrBe_{12}$, VBe_{12} и $NbBe_{12}$

	$CrBe_{12}$	VBe_{12}	$NbBe_{12}$
a	7,219±0,004	7,251±0,004	7,357±0,004
c	4,168±0,002	4,186±0,002	4,247±0,002
c/*a*	0,577	0,577	0,577

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
1 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] N. C. Baenziger, R. E. Rundle, Acta Cryst., **2**, 258 (1949). [2] R. F. Raeuchle, R. E. Rundle, Acta Cryst., **5**, 85 (1952). [3] L. Misch, Strukturber., **4**, 239 (1936). [4] J. V. Florio, R. E. Rundle, A. I. Snow, Acta Cryst., **5**, 449 (1952). [5] П. И. Крипякевич, ДАН, **85**, 321 (1952). [6] G. Peyronel, Gazz. Chim. Ital., **82**, 679 (1952). [7] Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947, стр. 224. [8] M. J. Sanderson, N. C. Baenziger, Acta Cryst., **6**, 627 (1953). [9] П. И. Крипякевич, Е. Е. Черкашин, Изв. СФХА, **24**, 59 (1954).