Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. ЗАСЛАВСКИЙ, Р. А. ЗВИНЧУК и А. Г. ТУТОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА Ta_2O_5

(Представлено академиком Н. В. Беловым 7 V 1955)

Возникновение высокотемпературной формы Ta_2O_5 выше 1320° наблюдалось Магнели и Лагергреном (1). Ю. П. Симановым, А. В. Лапицким и Е. П. Артамоновой описаны три новые модификации Ta_2O_5 (2). В настоящее время некоторыми авторами подтверждаются данные о существовании двух форм Ta_2O_5 (3, 4), однако Шенберг (5) отрицает существование модификаций, отличных от низкотемпературной формы.

В 1952 г. при исследовании поликристаллических образцов Ta_2O_5, предоставленных авторам С. М. Ария, были получены порошкограммы, отличные от порошкограмм обычной модификации. Все образцы, дававшие новую дифракционную картину, были предварительно прокалены при температурах 1400—1800° в условиях, исключающих восстановление или образование каких-либо других соединений тантала. Одновременно была предпринята попытка индицировать порошкограмму низкотемпературной модификации (6).

Ю. П. Симанов с сотр. (2) приводят параметры элементарных ячеек наблюдавшихся ими форм Ta_2O_5 также на основании порошкограмм. Обычно к расшифровке порошкограмм прибегают тогда, когда исследователь не располагает монокристаллом или когда исследуемое вещество никем не было получено в виде монокристаллов, как это имело место в случае Ta_2O_5.

В связи со структурными исследованиями в системе тантал — кислород авторами были проведены опыты получения кристаллов Ta_2O_5. Кристаллизация осуществлялась по видоизмененному методу Корефа (7). Наша схема опытов (рис. 1) отличалась от ранее применявшихся (для синтеза кристаллов нитридов Ti, V, Nb, Ta) (8, 9) тем, что к раскаленной платиновой спирали поступали две газовые струи: $TaCl_5$ в сухом воздухе и разбавленный воздухом водяной пар. Раздельный подвод реагентов был обусловлен их взаимодействием, протекающим практически мгновенно, независимо от температуры газовой смеси. Трубка, подводящая H_2O, заканчивалась на расстоянии 10—20 мм от спирали (в зависимости от установки последней). Гидролиз $2TaCl_5 + 5H_2O \rightarrow Ta_2O_5 + 10HCl$ происходил на поверхности спирали и в ближайшем к ней объеме.

Авторы стремились получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, и не изучали подробно сам процесс роста кристаллов.

Мощность накальных платиновых спиралей (Pt 0,1—0,3 мм) составляла 20—30 вт. Медленный рост кристаллов наблюдался при температурах спирали около 1100°. Основные опыты проводились при 1300—1500°. Длительность каждой кристаллизации 20—30 час. Началу кристаллизации всегда предшествовал значительный индукционный период (10—12 час.). В трех опытах было получено 1,5 г бесцветного кристаллического вещества, дающего белую черту.

Препарат представлял собой в основном мелкие ($\leqslant$0,1 мм) монокристаллы и сростки низкотемпературной формы Ta_2O_5. Однако были обнаружены и крупные ($\leqslant$ 1 мм) игольчатые монокристаллы, принадлежащие высокотемпературной форме. Это было установлено непосредственным совмещением снимков вращения со снятой в идентичных уловиях порошкограммой окисла, прокаленного выше 1400°.

Неравномерный рост кристаллов и образование двух модификаций объясняются непостоянством условий кристаллизации в течение каждого опыта. Быстрее росли кристаллы модификации, образующейся при более высокой температуре. В дальнейшем будем различать α-Ta_2O_5 — — высокотемпературную форму и β-Ta_2O_5 — низкотемпературную. Монокристаллы Ta_2O_5 исследовались методами Лауэ, вращения и фотографирования неискаженных изображений обратной решетки; последнее производилось на рентгениометре НИХИ ЛГУ [10]. Были сняты 0-е и 1-е сечения обратной решетки β-Ta_2O_5 $\perp$ периоду C и 0-е, 1-е, и 2-е сечения α-Ta_2O_5 $\perp$ направлению [110].

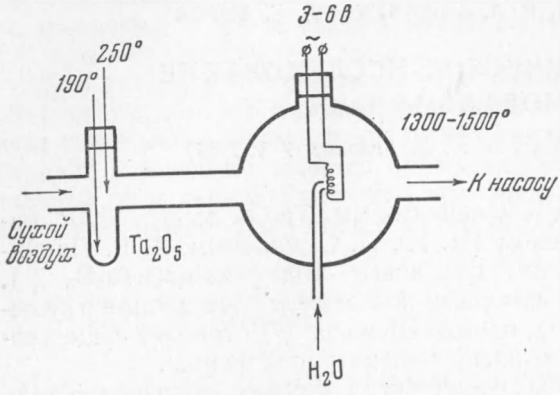


Рис. 1. Принципиальная схема получения монокристаллов Ta_2O_5

Полученнные рентгенограммы монокристаллов позволили определить периоды идентичности и провести надежное индицирование порошкограмм. Порошкограммы снимались в камере РРС-3 (диам. 143 мм). Излучение CuK_α; поправки вводились по снимку NH_4Br с примесью свинцового стекла. В случае β-Ta_2O_5 снимался растертый кристаллический препарат, в случае же α-Ta_2O_5 — порошок, прокаленный при 1700°. В табл. 1 приведены данные элементарных ячеек модификаций Ta_2O_5.

Таблица 1

Элементарные ячейки α- и β- Ta_2O_5

α- Ta_2O_5	β-Ta_2O_5
Тетрагональная сингония	Ромбическая сингония
диффр. с. $4/mmm\ I-/a\cdot d$	диффр. с. $mmm\ P\ 2_12_12-$
ф. группа $D_{4h}^{19} = I\ 4/amd$	ф. группа $D_2^3 = P2_12_12$
$a = 3{,}80 \pm 0{,}005$kX	$a = 6{,}180 \pm 0{,}001$kX
$c = 35{,}60 \pm 0{,}01$ kX	$b = 43{,}93 \pm 0{,}005$kX
	$c = 3{,}890 \pm 0{,}001$kX
$Z = 6\ Ta_2O_5$	$Z = 12\ Ta_2O_5$
$V = 514$kX^3	$V = 1056$kX^3
$\rho_{рент.} = 8{,}53$ г/см^3	$\rho_{рент.} = 8{,}30$ г/см^3

Рентгенографические плотности хорошо совпадают с литературными данными о пикнометрической плотности Ta_2O_5 (8,27—8,02 г/см^3). В табл. 2 приведены опытные d_{hkl}, визуальные интенсивности и индексы рефлексов порошкограмм.

В этой же таблице приведены результаты индицирования порошкограммы β-Ta_2O_5, ранее не опубликованные. Сравнение показывает, что если периоды идентичности велики, то из порошкограммы практически невозможно правильно установить элементарную ячейку, несмотря на всю привлекательность предлагаемых для этой цели методов [12,13].

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов порошкограмм α- и β-Ta_2O_5

α-Ta_2O_5				β-Ta_2O_5			
№№ п.п.	I визуальная	d_{hkl} опытные	hkl*	I визуальная	d_{hkl} опытные	hkl *	hkl**
1	ср.	3,759	101	яр.	3,890	001	002
2	о. сл.	3,612	103	яр.	3,156	1(12)0	220
3	ср.	3,351	105	ср.	3,094	200	400
4	о. сл.	3,044	107	о. о. сл.	2,656	1(15)0	312
5	оч. яр.	2,966	00(12)	о. о. сл.	2,544	1(11)1	321
6	о. о. сл.	2,771	109	яр.	2,452	1(12)1	222
7	оч. яр.	2,440	116	ср.	2,422	201	402
8	сл.	2,226	10(13)	о. сл.	2,030	340	123
9	о. сл.	2,016	10(15)	о. сл.	2,017	350	422
10	о. о. сл.	1,942	10(14)	ср.	1,944	002	004
11	яр.	1,894	200	ср.	1,830	0(24)0	040
12	яр.	1,834	10(17)	ср.	1,796	3(12)0	620
13	сл.	1,690	211	о. сл.	1,759	3(13)0	141
14	о. о. сл.	1,672	20(10)	оч. яр.	1,654	0(24)1 1(12)2	042 224
15	ср.	1,649	215	о. сл.	1,644	202	404
16	оч. яр.	1,599	20(12)	сл.	1,629	3(12)1	622
17	сл.	1,583	11(18)	о. сл.	1,601	3(13)1	242
18	оч. сл.	1,504	21(11)	сл.	1,567	2(24)0	440
19	сл.	1,483	00(24)	о. сл.	1,545	400	800
20	сл.	1,431	10(23)	о. о. сл.	1,528	440	—
21	сл.	1,336	220	о. сл.	1,499	2(23)1	424
22	о. сл.	1,323	21(17)	о. сл.	1,479	1(18)2	143

* Индексы, в основном, согласно сечениям обратных решеток. Для α-Ta_2O_5 индицировано 30 линий, для β-Ta_2O_5 — 51 линия.

** Индицирование порошкограммы Заславским и Звинчуком в 1952 г.

Авторы выражают благодарность С. М. Ария за предоставленную возможность провести опыты кристаллизации Ta_2O_5 в лаборатории неорганического синтеза ЛГУ.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Magneli, S. Lagergren, Acta Chem. Scand., 6, 444 (1952) [2] Ю. П. Симанов, А. В. Лапицкий, Е. П. Артамонова, Вестн. Моск. унив. № 9 (1954). [3] R. I. Wasilewski, J. Amer. Chem. Soc., 75, № 4, 1001 (1953). [4] H. Schäfer, A. Dürkop, M. Jori, Zs. anorg. allg. Chem., 275, 289 (1954). [5] N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 8, 240 (1954). [6] А. И. Заславский, Р. А. Звинчук, Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. II, 81, 4, 323 (1952). [7] F. Koref, Zs. f. Elektrochem. 28, 511 (1922). [8] F. H. Pollard, P. Woodwards, J. Chem. Soc. (London), 1709 (1948). [9] F. H. Pollard, G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc. (London), 2444 (1952). [10] W. E. Long, I. Bouman, Z. f. Kristallogr., A98, 456 (1938). [11] H. Remy, Lehrbuch d. anorg. Chem., VII Aufl., Leipzig, 1954. [12] T. Ito, X-ray studies on polymorphism, Tokio, 1952, p. 187. [13] А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952, стр. 368.