

Фазовые соотношения в тройных оксидных системах элементов III и VB групп в субсолидусной области. Тройные оксидные соединения

М.Г.Зуев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 274–4495

Рассмотрены фазовые соотношения в субсолидусной области в 54 тройных оксидных системах, включающих $M_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$, $Y_2O_3(La_2O_3, Sc_2O_3)-Nb_2O_5-Ta_2O_5$, $M_2O_3-B_2O_3-R_2O_5$, $M_2O_3-Ga_2O_3-R_2O_5$, $Al_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$ ($M = PЗЭ$, $R = Ta, Nb$). Найдены критерии образования тройных оксидных соединений: размер катионов и отношение радиусов ионов, составляющих анионную часть соединений. Приведены кристаллохимические характеристики MR_2VO_9 , $LaRB_2O_7$, La_4VBO_{10} , Ln_7VBO_{17} ($Ln = La, Pr, Nd$), $La_3Ga_5R_{0.5}O_{14}$, а также детально описаны колебательные спектры поликристаллов тройных оксидных соединений и твердых растворов на их основе. Библиография — 154 ссылки.

Оглавление

I. Введение	603
II. Фазовые соотношения в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ ($M = PЗЭ$)	604
III. Фазовые соотношения в системах $M_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$ ($M = PЗЭ$) и $Y_2O_3(La_2O_3, Sc_2O_3)-Nb_2O_5-Ta_2O_5$	605
IV. Фазовые соотношения в системах, содержащих B, Al и Ga	606
V. Закономерности образования фаз в тройных системах	609
VI. Колебательные спектры тройных оксидов	610

I. Введение

Одна из основных задач химии — разработка и создание новых материалов. Простые и сложные оксиды находят самое широкое применение во многих отраслях промышленности. Синтез новых материалов на основе сложных оксидов и усовершенствование существующих технологий получения этих материалов опираются как на изучение фазовых диаграмм систем оксидов, так и на фундаментальные исследования закономерностей в ряду состав–структура–свойства.

Особый интерес представляют сложные оксиды V, Ta, Nb и элементов III группы Периодической системы, что обусловлено большим разнообразием их свойств. Например, оксидные кристаллы на основе элементов III и VB групп применяют в качестве фото-, катодо- и рентгенолюминофоров. В настоящее время актуальным является поиск медицинских и люминесцентных материалов, обладающих новыми спектроскопическими характеристиками, появление которых можно ожидать у соединений с переходными элементами.

Так, в последние годы все большее значение приобретают эффективные танталовые рентгенолюминофоры.^{1–3} Они обладают более высокой плотностью материала

$((7.5–9.7) \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3})$ по сравнению с другими используемыми рентгенолюминофорами, а также рядом дополнительных преимуществ, благодаря которым можно получить усиливающие рентгеновские экраны с более высокой разрешающей способностью и коэффициентом усиления. Это позволяет существенно снизить дозовые нагрузки на пациентов при рентгенологических исследованиях, что особенно важно в детской рентгенодиагностике.

Танталаты редкоземельных элементов (PЗЭ) — кристаллы, эффективно поглощающие рентгеновское излучение с энергией квантов 10–150 кэВ, которое широко используется в медицине. Сложные танталосодержащие оксиды PЗЭ начинают применять в качестве рентгеноконтрастных веществ (РКВ), которые оседают на тканях организма и поглощают рентгеновское излучение. За счет этого усиливается контрастность, что позволяет проводить более точную диагностику при более низких дозах облучения, получаемых пациентом.^{4–8} Физико-химические свойства этих веществ пока еще недостаточно изучены. Исследования фазовых диаграмм сложных оксидов и их твердых растворов, применяемых в качестве РКВ, помогут восполнить этот пробел.

В тройных системах $M_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$ ($M = PЗЭ$, $R = Nb, Ta$) существуют соединения общей формулы MR_2VO_9 .⁹ На их основе разработан новый тип сложнооксидных кристаллофосфоров. В этих соединениях в ходе синтеза спонтанно образуются оптические центры VO_4^{4-} , благодаря которым кристаллы MR_2VO_9 обладают узкополосной люминесценцией преимущественно в красной области спектра. Эти кристаллофосфоры имеют необычную температурную зависимость излучения: при их нагревании интенсивность красного свечения центров возрастает, а

М.Г.Зуев. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 249–3492, e-mail: zuev@ihim.uran.ru

Область научных интересов: физическая и неорганическая химия оксидных систем, химия твердого тела, спектроскопия.

Дата поступления 28 декабря 1999 г.

матрицы — гасится.¹⁰ Указанный эффект противоречит закону температурного гашения люминесценции и еще не нашел фундаментального обоснования.

Чтобы дать физико-химическое обоснование изложенным выше свойствам сложных оксидов, необходимо прежде всего детально изучить закономерности их образования путем рассмотрения фазовых соотношений в тройных системах. Для систем, содержащих РЗЭ, типы диаграмм состояния часто меняются:¹¹ чисто эвтектические системы находятся в равновесии с химическими соединениями. При этом одно или несколько соединений могут существовать не для всего ряда РЗЭ, а только для некоторых элементов. В связи с этим образуются изостехиометрические ряды, которые группируются в полные или неполные морфотропные и изоструктурные ряды. Ниже показано, как изменяется тип фазовых диаграмм тройных систем в зависимости от природы РЗЭ.

Целью настоящего обзора является обобщение данных о фазовых соотношениях в тройных[†] оксидных системах элементов III и VB групп в субсолидусной области, а также выяснение закономерностей образования тройных оксидных соединений и анализ их колебательных спектров. Колебательные спектры не только дают информацию о строении кристаллической решетки тройных соединений, но и позволяют прогнозировать люминесцентные свойства кристаллофосфоров. На основании анализа колебательных спектров с использованием представлений об элементарных возбуждениях решетки (фононах), можно сделать вывод о заполнении энергетических зазоров между возбужденными состояниями оптических центров и описать процессы переноса энергии возбуждения в кристаллофосфорах.

II. Фазовые соотношения в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ ($M = \text{РЗЭ}$)

На рис. 1[‡] представлены фазовые соотношения в танталсо-держателе системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ в субсолидусной области до 1200°C.^{83–98} Для всех РЗЭ в этих системах обнаружены тройные оксиды состава MTa_2VO_9 (далее мы

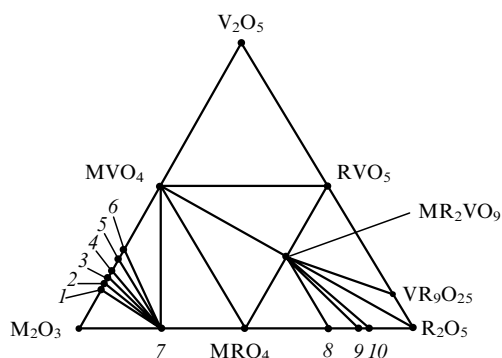


Рис. 1. Фазовые соотношения в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ ($M = \text{РЗЭ}$, $R = \text{Ta, Nb}$). 1 — $M_{12}V_2O_{23}$ ($M = \text{Pr, Nd}$), 2 — M_5VO_{10} ($M = \text{Y, Sm, Eu, Er}$), 3 — $M_{1.62}V_{0.38}O_{3.38}$ ($M = \text{La, Nd, Eu, Gd, Tb}$), 4 — $M_8V_2O_{17}$ ($M = \text{Y, La, Ce-Eu, Dy-Yb}$), 5 — M_3VO_7 ($M = \text{La, Nd, Eu}$), 6 — $La_{1.42}V_{0.58}O_{3.58}$, 7 — M_3RO_7 ($R = \text{Ta, M} \neq \text{Ce; R = Nb, M} \neq \text{Sc, Ce}$), 8 — MR_3O_9 ($R = \text{Ta, M} \neq \text{Sc; R = Nb, M} = \text{La-Sm}$), 9 — MR_5O_{14} ($R = \text{Ta, M} = \text{La, Ce; R = Nb, M} = \text{La-Nd, Er}$), 10 — MR_7O_{19} ($R = \text{Ta, M} \neq \text{Sc, Yb, Lu; R = Nb, M} = \text{La, Ce}$).

[†] Фазовый состав двойных систем ограничения — $M_2O_3-R_2O_5$ ($M = \text{B, Al, La, Y, Sc, Ln; R} = \text{Ta, Nb, V}$), $M_2O_3-B_2O_3$ ($M = \text{La, Y, Sc, Ln}$), $La_2O_3-Ga_2O_3$, $V_2O_5-R_2O_5$ ($R = \text{Ta, Nb}$), $Ta_2O_5-Nb_2O_5$ — и химия образующихся в них соединений подробно описаны в литературе.^{12–82}

[‡] Здесь и далее на фазовых диаграммах изображены изотермические сечения.

будем называть их ванадатотанталаты). При нагревании смеси исходных компонентов термодинамическое равновесие устанавливается тем быстрее, чем выше температура в системе. В условиях изотермического обжига при температурах $> 1100^\circ\text{C}$ системы $M_2O_3-V_2O_5$ приходят в равновесие в течение 6–8 ч, системы $M_2O_3-Ta_2O_5$ — в течение 30–70 ч (для сравнения: при 900°C равновесие в системах $M_2O_3-Ta_2O_5$ устанавливается > 100 ч). Для достижения равновесия в системе $V_2O_5-Ta_2O_5$ необходимо более 10 ч.^{18,44} Тройные системы $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ приходят в равновесие приблизительно за то же время, что и системы $M_2O_3-Ta_2O_5$.⁹ Ванадатотанталаты при температуре выше 1200°C распадаются с образованием соответствующих метатанталатов РЗЭ и неизвестной фазы.⁸⁶ В субсолидусной области все соединения тройной системы устойчивы. Различие в триангуляции определяется только существованием тех или иных двойных соединений в системах $M_2O_3-V_2O_5$ (до 50 мол.% M_2O_3) и $M_2O_3-Ta_2O_5$ (50–100 мол.% Ta_2O_5).

По данным измерений генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения тройные оксиды скандия и элементов подгруппы церия можно отнести к центросимметричным кристаллам.⁹ Согласно результатам рентгенофазового анализа⁹ соединения MTa_2VO_9 ($M = \text{La, Y, Pr, Nd, Sm, Eu}$) близки по структуре соответствующим танталатам MTa_7O_{19} , которые обладают гексагональной симметрией. В связи с этим в системе $MTa_2VO_9-MTa_7O_{19}$ возможно образование твердых растворов. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек кристаллов MTa_2VO_9 . Следует отметить, что соединение YTa_2VO_9 имеет две кристаллические модификации, условно обозначенные α и β . Модификация α близка по структуре к $LaTa_2VO_9$, а модификация β — к $ScTa_2VO_9$.

Структура ванадатотанталатов скандия и элементов подгруппы иттрия отличается от структуры соединений элементов подгруппы церия. До настоящего времени структура кристаллов MTa_2VO_9 не определена.

Из табл. 1 видно, что параметры a , c и объем элементарной ячейки ванадатотанталатов не изменяются по линейному закону при уменьшении ионного радиуса лантаноида, как это имеет место, например, в случае простых танталатов⁹⁹ и соединений со смешанными катионами.¹⁰⁰ Авторы работы⁹⁹ считают, что уменьшение параметров элементарной ячейки танталатов при уменьшении ионного радиуса РЗЭ можно объяснить уменьшением доли ковалентности связи $M-O$, которая существенно меняется при движении по ряду от скандия к иттрию, лантану и от церия к лютетию. Очевидно, что в случае ванадатотанталатов играют роль другие факторы.

Известно, что соединения РЗЭ проявляют периодичность структурных и структурно-зависимых свойств. Немонотонность изменения этих свойств обусловлена несколькими причинами, основные из которых — энергетическое и пространственное заглубление орбиталей, изменение характера

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек гексагональных кристаллов MTa_2VO_9 .

M	a , нм ^a	c , нм ^a	V , нм ³
La	0.6231	1.9573	0.658
Ce	0.6152	0.9932	0.653
Pr	0.6124	1.9831	0.643
Nd	0.6143	1.9864	0.648
Sm	0.6192	1.9723	0.654
Eu	0.6121	1.9812	0.643
Y ^b	0.6189	1.9831	0.655

^a Погрешность определения ± 0.0005 нм. ^b Фаза α - YTa_2VO_9 .

обменных взаимодействий неспаренных электронов, спин-орбитальная стабилизация, нефелоуксетический эффект и стабилизирующее действие кристаллического поля.¹¹

Как видно из табл. 1, ванадатотанталаты празеодима и европия имеют наиболее низкие значения параметра a и наименьший объем элементарной ячейки. Следовательно, можно допустить, что в соединениях PrTa_2VO_9 и EuTa_2VO_9 происходит дополнительное понижение энергии 4*f*-орбиталей в основных состояниях благодаря спин-орбитальному взаимодействию. Это влияет на вклад *f*-орбиталей в образовании химических связей и, по-видимому, на форму координационных полиэдров соединений. Следует отметить, что для кристаллов $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$) имеется небольшой «гадолиниевый» излом в значениях параметра a .¹⁰¹

Каких-либо резких изменений рентгенометрических характеристик в ряду соединений LnTa_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$) не наблюдается. Эти кристаллы изоструктурны, что подтверждается данными колебательных спектров (см. раздел VI).

Некоторые кристаллохимические особенности ванадатотанталатов установлены с помощью спектроскопии ЯМР.⁸³ В частности, определен тип координационных полиэдров, сформированных кислородом вокруг ионов ванадия. Отнесения спектров проводили на основе данных ЯМР известных соединений.^{102–106} Для образца YTa_2VO_9 спектры записывали на частотах 105.2 и 78.86 МГц без вращения и с вращением под магическим углом (ВМУ). Спектр состоял из одной линии. Вращение образца под магическим углом позволило довольно точно определить изотропный сдвиг. В спектрах ВМУ, записанных на двух рабочих частотах спектрометра, наблюдается квадрупольное расщепление центрального перехода. На рис. 2 (кривая 1) представлен спектр ЯМР ⁵¹V соединения YTa_2VO_9 , измеренный на частоте 78.86 МГц, без учета квадрупольной поправки $\delta_{\text{iso}} = -665 \pm 2$ м.д. Малая анизотропия химического сдвига и величина δ_{iso} свидетельствуют, что атом ванадия находится в почти правильном тетраэдрическом окружении. Согласно монографии¹⁰⁷, незначительное искажение тетраэдра может указывать на то, что он имеет один общий атом кислорода с соседним тетраэдром VO_4 . Спектр ЯМР ванадатотанталата GdTa_2VO_9 записать не удалось, по-видимому, из-за квадрупольных эффектов, приводящих к уширению линий.

Таким образом, можно выделить полный изостехиометрический ряд в классе соединений LnTa_2VO_9 (Ln — лантаноиды), существующий при нормальной температуре и давлении. Однако это не полный изоструктурный ряд: при $\text{Ln} = \text{Gd}$ имеется морфотропный переход от одного структурного типа ($\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$) для $\text{Ln} = \text{Y}$, $\text{La} - \text{Eu}$ к другому для $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$.

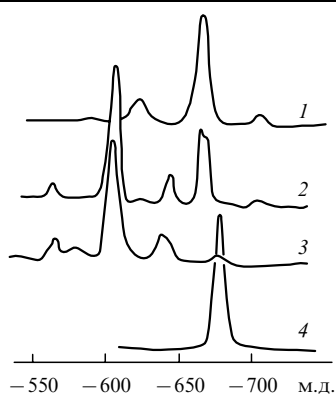


Рис. 2. Спектры ЯМР ⁵¹V соединений YTa_2VO_9 (1), YNb_2VO_9 (2), ScNb_2VO_9 (3), $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (4).

III. Фазовые соотношения в системах $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{PЗЭ}$) и $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3) - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

На рис. 1 представлены фазовые соотношения в системах $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1100°C (для $\text{M} = \text{Sc}$ в области до 1000°C).^{83, 89, 94, 108–114} Для всех M в тройных системах обнаружены соединения состава MNb_2VO_9 (далее мы будем называть их ванадатониобаты).

В условиях изотермического обжига при температурах $> 900^\circ\text{C}$ время достижения равновесия в системах $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ такое же, как и в соответствующих танталосодержащих системах. Тройные системы $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ приходят в равновесие за 30–70 ч.⁹ Ванадатониобаты при температуре $> 1150^\circ\text{C}$ распадаются с образованием орто- (Sc , Y), метаниобатов (La , Ln) и неизвестной фазы.⁸⁶ В субсолидусной области все соединения тройных систем устойчивы.

Структура ванадатониобатов до настоящего времени не определена. По данным измерений ГВГ лазерного излучения ванадатониобаты Sc , Y и La относятся к центросимметричным кристаллам. Из сравнения рентгенометрических характеристик соединений MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 ($\text{M} = \text{Sc}$, Y , La) следует, что ScTa_2O_9 и ScNb_2O_9 изоструктурны; ванадатониобаты YNb_2VO_9 и LaNb_2VO_9 отличаются по структуре друг от друга и от ванадатотанталатов YTa_2VO_9 и LaTa_2VO_9 соответственно.

Структура ванадатониобатов лантаноидов подгруппы церия отличается от структуры соответствующих ванадатотанталатов. Внутри ряда LnNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Eu}$) структуры PrNb_2VO_9 и NdNb_2VO_9 близки и отличаются от структур соединений CeNb_2VO_9 , SmNb_2VO_9 и EuNb_2VO_9 , которые имеют схожую симметрию решеток. По-видимому, как и в ванадатотанталатах элементов подгруппы церия, в ванадатониобатах элементов этой подгруппы дополнительное понижение энергии *f*-орбиталей, участвующих в образовании химических связей, сказывается на форме координационных полиэдров кристаллов.

Структура ванадатониобатов подгруппы иттрия имеет свои особенности. На рентгенограммах соединений ряда $\text{Gd} - \text{Lu}$ происходит уменьшение межплоскостного расстояния (d) между наиболее интенсивными рефлексами от 0.359 (интенсивность (I/I_0) 69%) до 0.354 нм (интенсивность 68%) в случае GdNb_2VO_9 и до 0.350 (интенсивность 100%) в случае EuNb_2VO_9 . Для соединений TmNb_2VO_9 , YbNb_2VO_9 и LuNb_2VO_9 наблюдается уже один рефлекс с интенсивностью 100% и $d = 0.351$ нм. Таким образом, ванадатониобаты LnNb_2VO_9 , где $\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy , Ho , Er , изоструктурны, а структура соединений с $\text{Ln} = \text{Tm}$, Yb , Lu другая. Указанное поведение, по-видимому, обусловлено величиной ионного радиуса Ln^{3+} и долей ковалентности связи $\text{Ln} - \text{O}$. Следует отметить, что структура соединений подгрупп церия и иттрия различна. Тип координационного полиэдра решетки ванадатониобатов определен с помощью спектроскопии ЯМР (см. рис. 2, кривые 2,3).⁸³ В поликристаллах YNb_2VO_9 ионы V^{5+} занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. Изотропные сдвиги $\delta_{\text{iso}1}$ и $\delta_{\text{iso}2}$ составляют -665 ± 2 и -604 ± 2 м.д. соответственно без учета квадрупольной поправки. Малая анизотропия и величины изотропных сдвигов свидетельствуют, что атом ванадия находится в почти правильном тетраэдрическом окружении и может иметь один общий атом с соседним тетраэдром VO_4 . Заметим, что соединения YNb_2VO_9 и YTa_2VO_9 не изоструктурны, но имеют практически одинаковое тетраэдрическое окружение с $\delta_{\text{iso}} = -665$ м.д.

В спектре ЯМР ⁵¹V ScNb_2VO_9 наблюдаются две линии. Применение методики ВМУ позволило определить для них изотропные сдвиги: -581 ± 5 (линия I) и -603 ± 2 м.д. (линия II). Наличие в спектре двух линий свидетельствует о

присутствии в решетке двух неэквивалентных ионов ванадия. Форма линии *I* указывает на аксиальную анизотропию тензора химического сдвига с $\delta_{\perp} = -350$ м.д., линия *II* — почти симметричная. Величина анизотропии, ее тип, а также величина изотропного сдвига позволяют предположить, что линия *I* принадлежит ионам ванадия, находящимся в искаженном октаэдрическом окружении, а линия *II* — ионам ванадия, находящимся в слабо искаженном тетраэдрическом окружении. При этом тетраэдрическое окружение в ScNb_2VO_9 и YNb_2VO_9 ($\delta_{\text{iso}} = -604$ м.д.) почти одинаковое. В ванадатониобате ScNb_2VO_9 тетраэдры VO_4 связаны друг с другом через один общий атом кислорода. Причиной искажения октаэдров VO_6 , согласно монографии¹⁰⁷, является то, что каждый октаэдр VO_6 имеет с соседним октаэдром два общих атома кислорода.

На основании полученных рентгенометрических характеристик соединений LnNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$) можно утверждать, что данный изостехиометрический ряд соединений не является полным изоструктурным рядом. В ряду ванадатониобатов LnNb_2VO_9 существует пять разных типов структуры: первый для $\text{Ln} = \text{La}$, второй для $\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , третий для $\text{Ln} = \text{Ce}$, Sm , Eu , четвертый для $\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy , Ho , Er и пятый для $\text{Ln} = \text{Tm}$, Yb , Lu . Таким образом, имеет место явление морфотропии.

Система $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$.¹¹⁵ На рис. 3 представлены фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1350°C . Исследование твердых растворов в этой системе проводили методом оптико-иммерсионного анализа. В квазибинарном разрезе $\text{Y}_3\text{TaO}_7\text{--Y}_3\text{NbO}_7$ обнаружен непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{Y}_3\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_7$ с вероятной структурой типа пирохлора, а в квазибинарном разрезе $\text{YTao}_4\text{--YNbO}_4$ — два типа твердых растворов. Первый тип имеет состав $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ и формируется на основе M' -модификации фергусонита в области концентраций $0 \leq x \leq 0.15$, второй тип имеет тот же состав и формируется на основе M -модификации фергусонита в области концентраций $0.3 \leq x \leq 1$. Смесь твердых растворов первого и второго типа образуется в промежуточной области $0.15 < x < 0.3$. Выше 1400°C в указанном разрезе существует непрерывный ряд твердых растворов со структурой M -фергусонита.

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$.¹¹⁶ С целью определить расположение квазибинарных разрезов и осуществить триангуляцию системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ с помощью физико-химического анализа был исследован фазовый состав 30 точек, лежащих в различных гипотетических сечениях и областях системы. На рис. 4 представлены фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1250°C . В области, содержащей более 50 мол.% La_2O_3 , обнаружены различные твердые растворы

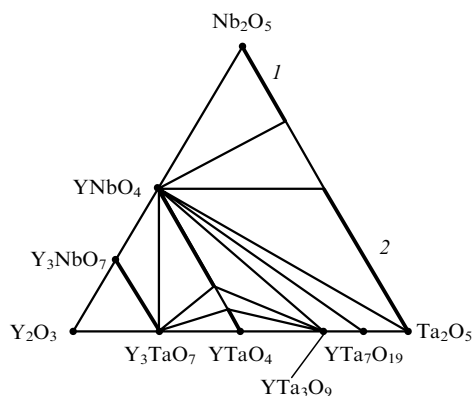


Рис. 3. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$. *I* — $\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$, *2* — $\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$.

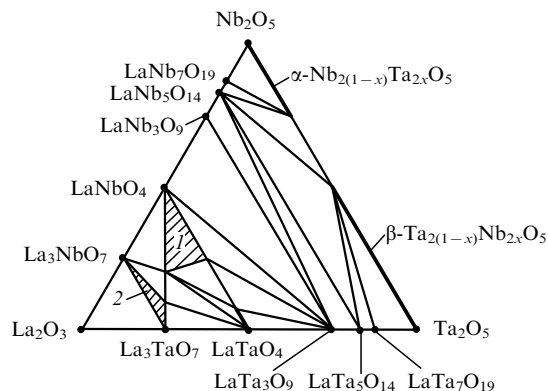


Рис. 4. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$. Штриховкой выделены области существования твердых растворов на основе LaNbO_4 (*1*) и La_3NbO_7 (*2*).

замещения. В заштрихованных областях *1* и *2* существуют твердые растворы на основе LaNbO_4 и La_3NbO_7 соответственно. Кроме того, обнаружен ограниченный ряд твердых растворов на основе LaTaO_4 на разрезе $\text{LaNbO}_4\text{--LaTaO}_4$ общей формулы $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$). На разрезе $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{--La}_3\text{TaO}_7$ существует непрерывный ряд твердых растворов общей формулы $\text{La}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$).

Система $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$.[§] Фазовый состав системы исследован до 1400°C , тройных соединений не найдено (рис. 5). На квазибинарном разрезе $\text{ScNbO}_4\text{--ScTaO}_4$ существует непрерывный ряд твердых растворов замещения общей формулы $\text{ScTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$, имеющих структуру вольфрамита.

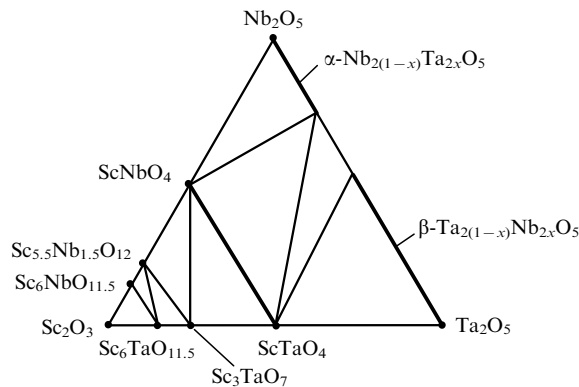


Рис. 5. Фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$.

IV. Фазовые соотношения в системах, содержащих В, Al и Ga

Системы $\text{M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$.^{83, 117–119} На рис. 6,а,б представлены фазовые соотношения в системах $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1100°C . Тройных соединений в них не обнаружено.

Рис. 7 иллюстрирует фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1000°C . На квазибинарном разрезе $\text{La}(\text{BO}_2)_3\text{--LaTa}_3\text{O}_9$ существует тройное соединение состава LaTaB_2O_7 , находящееся в равновесии с LaBO_3 , $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, B_2O_3 , LaTa_3O_9 и LaTaO_4 . Боратотанталат лантана распадается при $\sim 1200^\circ\text{C}$ по перитектической реакции

§ Система изучена Е.В.Архиповой (ИХТТ УрО РАН).

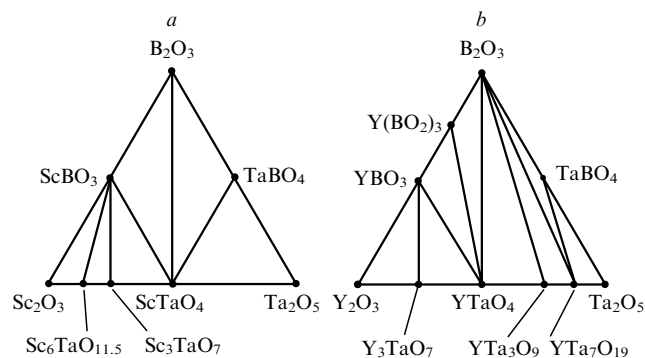


Рис. 6. Фазовые соотношения в системах $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ (a) и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ (b).

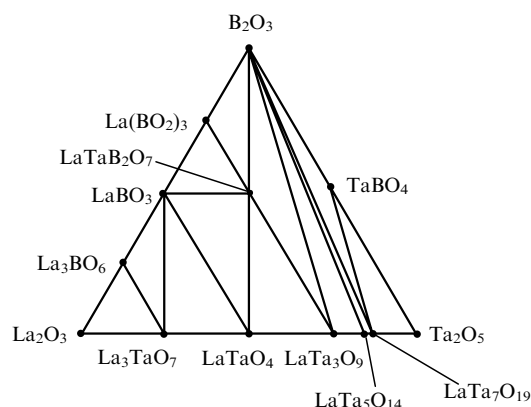


Рис. 7. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$.



В системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ термодинамическое равновесие при температурах выше 1000°C устанавливается в течение нескольких десятков часов.⁶⁶ Время достижения равновесия в тройных системах еще больше — ~ 200 ч.⁹ В субсолидусной области все фазы описанных выше систем устойчивы.

По данным измерений ГВГ лазерного излучения боротантала лантана относится к центросимметричным кристаллам. Согласно рентгеновским исследованиям, он обладает ромбической симметрией. Параметры a , b и c элементарной ячейки LaTaB_2O_7 равны 1.28692, 1.17562 и 1.13692 нм соответственно, объем ячейки — 1.72004 нм^3 , число формульных единиц в решетке (z) — 14, пикнометрическая плотность равна $6.16 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Координация бора в этих кристаллах изучена методом ЯМР.¹²⁰ На рис. 8 представлен спектр ЯМР ^{11}B боротантала LaTaB_2O_7 .

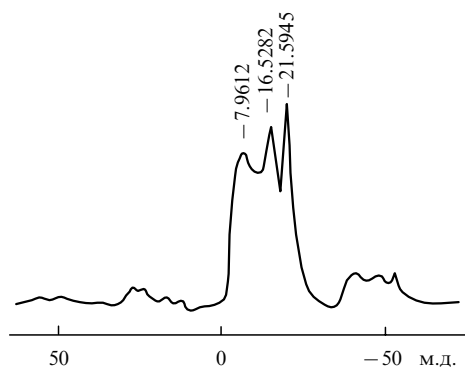


Рис. 8. Спектр ЯМР ^{11}B боротантала LaTaB_2O_7 .

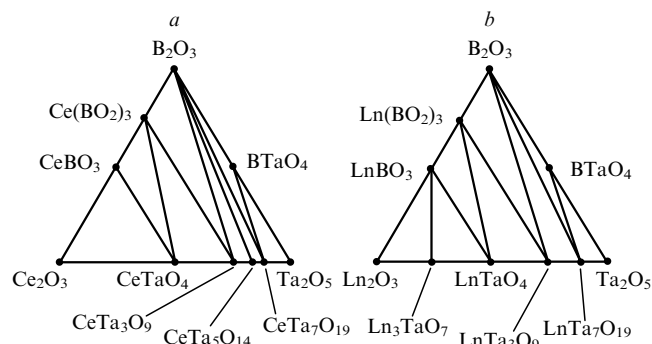


Рис. 9. Фазовые соотношения в системах $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ (a) и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) (b).

талата LaTaB_2O_7 (относительно водного раствора H_3BO_3 , вращение под магическим углом). Спектр представляет собой суперпозицию двух компонент: дублета (-7.96 и -21.59 м.д.) и узкого центрального пика (-16.53 м.д.). Отнесение был сделано в соответствии с известными литературными данными (см., например, работу¹²¹). Установлено, что дублет принадлежит ядрам бора, находящимся в тригональном кислородном окружении (константа квадрупольного взаимодействия 2.5 МГц), а узкая линия — ядрам бора в тетраэдрическом окружении. Следует отметить, что в спектрах исследуемых образцов наблюдается сдвиг центральной компоненты на 7 м.д., а дублета — на 14 м.д. относительно диамагнитных соединений. Это обусловлено, вероятно, наличием в образцах парамагнитных примесей.

Изучены тройные системы $\text{M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ с лантаноидами — церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием.^{122, 123} Тройных соединений в них не обнаружено. На рис. 9, a, b представлены фазовые соотношения в этих системах в субсолидусной области до 1000°C . Видно, что бораты находятся в равновесии с танталатами лантаноидов.

Системы $\text{M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$.^{83, 118, 119} Эти системы, где $\text{M} = \text{PЗЭ}$, во многом схожи с аналогичными танталосодержащими тройными системами. Равновесие в них устанавливается также в течение ~ 200 ч.⁹ В системах $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, фазовые соотношения в которых в субсолидусной области до 1000°C представлены на рис. 10, a, b, тройных соединений не обнаружено.

Более сложные фазовые соотношения наблюдаются в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$.^{117, 119} В ней образуется тройное соединение LaNbB_2O_7 , которое находится в равновесии с LaNbO_4 , LaNb_3O_9 , LaBO_3 , $\text{La(BO}_2)_3$ и B_2O_3 . Боратониобат LaNbB_2O_7 изоструктурен боротанталату LaTaB_2O_7 . Выше 1200°C он перитектически разлагается на LaNbO_4 и B_2O_3 . На рис. 11 приведены фазовые соотношения в данной системе в

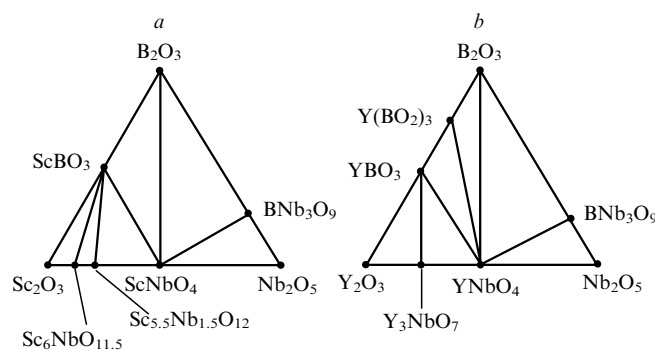
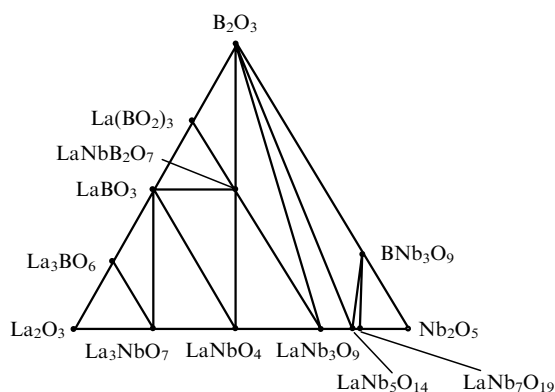
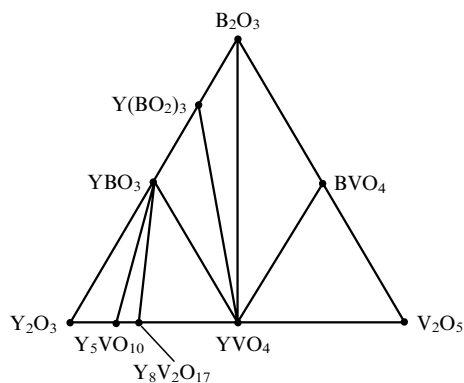


Рис. 10. Фазовые соотношения в системах $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ (a) и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ (b).

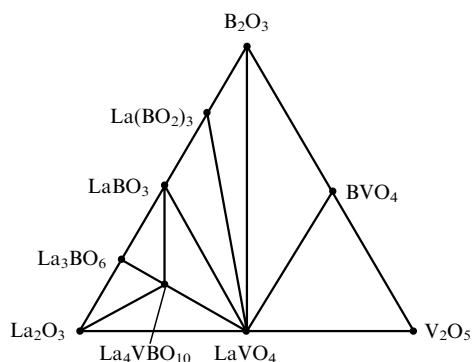
Рис. 11. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$.Рис. 12. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

субсолидусной области до 1000°C . Параметры a , b и c элементарной ячейки LaNbB_2O_7 равны 1.2771(5), 1.1722(5) и 1.1223(5) нм, объем ячейки — 1.679231 нм³.

Системы $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. В этих системах равновесие устанавливается в течение более чем 800 ч,⁹ т.е. существенно дольше, чем в системах $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$).

Рис. 12 иллюстрирует фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1000°C . Тройных соединений в ней не обнаружено.¹²⁴

На рис. 13 представлены фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 900°C .¹²⁵ Установлено, что ортованадат лантана находится в равновесии со всеми соединениями двойных систем $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$, кроме La_3BO_6 . В этой системе в области с высоким содержанием La_2O_3 образуется тройное соединение состава $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$, которое находится в равновесии с La_2O_3 , La_3BO_6 , LaBO_3 и LaVO_4 . Температура плавления

Рис. 13. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.Таблица 2. Параметры элементарных ячеек кристаллов $\text{Ln}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$.

Ln	a , нм	b , нм	c , нм	β , град	V , нм ³
La	0.695(1)	1.786(1)	1.227(1)	99.6(1)	1.501(2)
Pr	0.687(1)	1.747(7)	1.205(3)	99.7(3)	1.425(7)
Nd	0.680(1)	1.723(2)	1.205(1)	99.4(1)	1.392(2)

$\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ неизвестна. По данным измерений ГВГ лазерного излучения это соединение можно отнести к центросимметричным кристаллам.

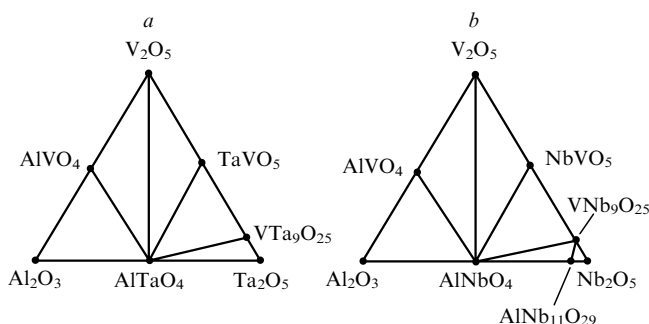
На рис. 2 (кривая 4) представлен спектр ЯМР ^{51}V поликристаллов $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$. Спектр представляет собой одиночную линию с $\delta_{\text{iso}} = -674$ м.д. Величина квадрупольной поправки свидетельствует, что ванадий находится в почти правильном тетраэдрическом окружении.¹²⁶ Как и в случае ванадатониобатов, тетраэдры VO_4 могут иметь один общий атом кислорода с соседними тетраэдрами. Сигнал от ядер бора очень слабый, что, вероятно, обусловлено квадрупольными эффектами.

Итак, соединения LaTaB_2O_7 , LaNbB_2O_7 и $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ выступают при нормальных условиях только как начальные члены соответствующих изостехиометрических рядов. Попытка получить соединения скандия, иттрия и лантаноидов указанных составов оказалась безрезультатной.⁸³

Авторы работы¹²⁷ синтезировали тройные оксиды состава $\text{Ln}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Образцы получены на воздухе многостадийным обжигом исходных оксидов Ln_2O_3 , V_2O_5 и H_3BO_3 . Температура конечной стадии обжига составляла 1240°C , общая продолжительность обжига — 30 ч. Температуры плавления соединений неизвестны. Тройные оксиды для $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ получить не удалось. В табл. 2 представлены параметры элементарных ячеек кристаллов $\text{Ln}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$, обладающих моноклинной симметрией.

Системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}_5$. На рис. 14,а представлены фазовые соотношения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1350°C , а на рис. 14,б — фазовые соотношения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1100°C . Время достижения равновесия в них такое же, как в случае $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{PЗЭ}, \text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$). В этих системах тройных соединений не обнаружено.^{9, 128–130}

Установлено, что в сечении $\text{AlTaO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ (см. рис. 14,а) фаза AlTaO_4 имеет две кристаллические модификации. В окрестности точки сечения с содержанием компонентов Al_2O_3 , V_2O_5 и Ta_2O_5 , равным 38, 24 и 38 мол.% соответственно, кристаллы AlTaO_4 изоструктурны минералу алюмотантиту (формула $\text{Al}_{0.98}\text{Ta}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_4$), который имеет ромбическую симметрию.¹³¹ В других изученных точках этого сечения кристаллы AlTaO_4 имеют структуру,¹³² отличающуюся от структуры алюмотантита. Следует отметить также, что для всех содержащих менее 50 мол.% V_2O_5 точек

Рис. 14. Фазовые соотношения в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (б).

этого сечения (кроме указанной) на дифрактограммах свеже-приготовленных образцов AlTaO_4 , записанных при комнатной температуре, наблюдаются дополнительные линии. После хранения образцов на воздухе в течение месяца в нормальных условиях эти линии исчезают. Вероятно, появление этих рефлексов обусловлено структурным упорядочением кристаллов AlTaO_4 при участии дефектов решетки.

Структура AlNbO_4 описана в базе данных рентгеновских спектров.¹³³

Системы $\text{M}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ ($\text{M} = \text{La, Pr}$).⁴² Изотермические разрезы в этих системах не исследованы. Установлено, что в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ существует тройное соединение состава $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0.8218$ нм, $c = 0.5122$ нм, рентгеновская и измеренная плотности равны $5.934 \cdot 10^3$ и $5.903 \cdot 10^3$ кг·м⁻³ соответственно). Соединение имеет узкую область гомогенности и устойчиво до 1450°C.

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ образуется $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ($a = 0.8151$ нм, $c = 0.5105$ нм), а в системах $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ существует соединение состава $\text{Pr}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}(\text{Ta})_{0.5}\text{O}_{14}$. Начиная с $\text{M} = \text{Nd}$ аналогичные соединения, изоструктурные $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, не образуются.

V. Закономерности образования фаз в тройных системах

Из экспериментальных диаграмм фазовых соотношений следует, что ванадатониобаты MNbVO_9 находятся в равновесии преимущественно с соединениями, имеющими структурный тип фергусонита, перовскита, циркона, вольфрамит (ScNbO_4), а также с соединениями $\alpha\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}$ и $\text{MNb}_7\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{La, Ce}$). Ванадатотанталаты MTa_2VO_9 сосуществуют с соединениями типа фергусонита, перовскита, вольфрамит (ScTaO_4), с LaTaO_4 , $\text{MTa}_5\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{La, Ce}$) и с соединениями гексагональной симметрии $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$. Все ванадатотанталаты и -ниобаты находятся в равновесии с тетрагональными фазами VR_2O_{25} и RVO_5 ($\text{R} = \text{Ta, Nb}$). Боратотанталат и -ниобат лантана LaRB_2O_7 ($\text{R} = \text{Ta, Nb}$) сосуществуют с соединениями типа перовскита, арагонита, фергусонита, с LaRO_4 и с моноклинным $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, а боратованадат лантана $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ — с соединениями типа монацита, арагонита и с моноклинным La_3BO_6 . Все описанные выше тройные соединения находятся в равновесии с простыми оксидами R_2O_5 ($\text{R} = \text{Ta, Nb, V}$), B_2O_3 , La_2O_3 .

Твердые растворы в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ сосуществуют с соединениями типа фергусонита, пирохлора, перовскита, с Y_2O_3 , R_2O_5 ($\text{R} = \text{Ta, Nb}$), в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ — с соединениями типа веберита, перовскита, с LaTaO_4 и La_2O_3 , а в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ — с оксидами Sc_3TaO_7 и R_2O_5 ($\text{R} = \text{Nb, Ta}$).

Таким образом, можно сказать, что тройные фазы, образующиеся в системах элементов III и VB групп (кроме $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$) находятся в равновесии с соединениями, имеющими структурный тип фергусонита и перовскита, и с соединениями, характерными для каждой системы в отдельности.

Как известно, до настоящего времени не существует теории, формулирующей критерии образования фаз в сложных системах. В литературе проанализировано образование фаз в квазибинарных системах ванадатов путем оценки радиусов катионов и применения пространственно-энергетического Р-параметра.⁴⁴

Рассмотрим закономерности образования смешанных кристаллов для элементов III и VB групп в зависимости от размеров ионов и от отношения ионных радиусов в тройных соединениях (табл. 3).

При отношении ионных радиусов бора, тантала или ниобия, равном ~ 0.2 , тройные соединения лантаноидов, скандия и иттрия в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5(\text{Nb}_2\text{O}_5)$

Таблица 3. Размеры ионов ¹³⁴ элементов III и VB групп и отношения ионных радиусов.

Ион 1 ^a	Радиус (r_1), нм	Ион 2 ^a	Радиус (r_2), нм	r_1/r_2
B^{3+} (3)	0.01	V^{5+} (4)	0.0355	~ 0.3
		Nb^{5+} (4)	0.048	~ 0.2
		Nb^{5+} (6)	0.064	~ 0.16
		Ta^{5+} (6)	0.064	~ 0.16
V^{5+} (4)	0.0355	Nb^{5+} (4)	0.048	~ 0.74
		Nb^{5+} (6)	0.064	~ 0.55
		Ta^{5+} (6)	0.064	~ 0.55
Ga^{3+}	0.047–0.062 ^b			

^a В скобках указано к.ч. ^b Приведены значения для разных к.ч.

($\text{M} = \text{Sc, Y, Ce--Lu}$) не образуются. Существование начальных членов рядов с $\text{M} = \text{La}$ — LaTaB_2O_7 и LaNbB_2O_7 — можно объяснить наибольшим размером радиуса иона La^{3+} по сравнению с радиусами ионов скандия и лантаноидов. В системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ тройные соединения гипотетического состава $\text{Al}_x\text{Ta}(\text{Nb})_y\text{V}_z\text{O}_k$ также не образуются. По-видимому, наряду с учетом отношения радиусов ионов в анионной части соединений необходимо учитывать также размер катиона. Радиус иона Al^{3+} равен 0.0390–0.0535 нм в зависимости от к.ч., он меньше, чем радиусы ионов скандия, иттрия, лантана и лантаноидов. Вероятно, по этой причине в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ тройные соединения не образуются (в отличие от систем $\text{M}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ ($\text{M} = \text{Sc, Y, La--Lu}$), в которых существуют соединения MR_2VO_9). В системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{La, Pr, Nd}$) при температурах $> 900^\circ\text{C}$ существуют соединения состава $\text{M}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$ (см.¹²⁷) и при температурах $< 900^\circ\text{C}$ обнаружено лишь одно соединение состава $\text{M}_4\text{VBO}_{10}$ с $\text{M} = \text{La}$. Таким образом, можно, вероятно, ожидать образования соединений формульного состава $\text{M}_4\text{VBO}_{10}$ для $\text{M} = \text{Pr}$ и Nd .

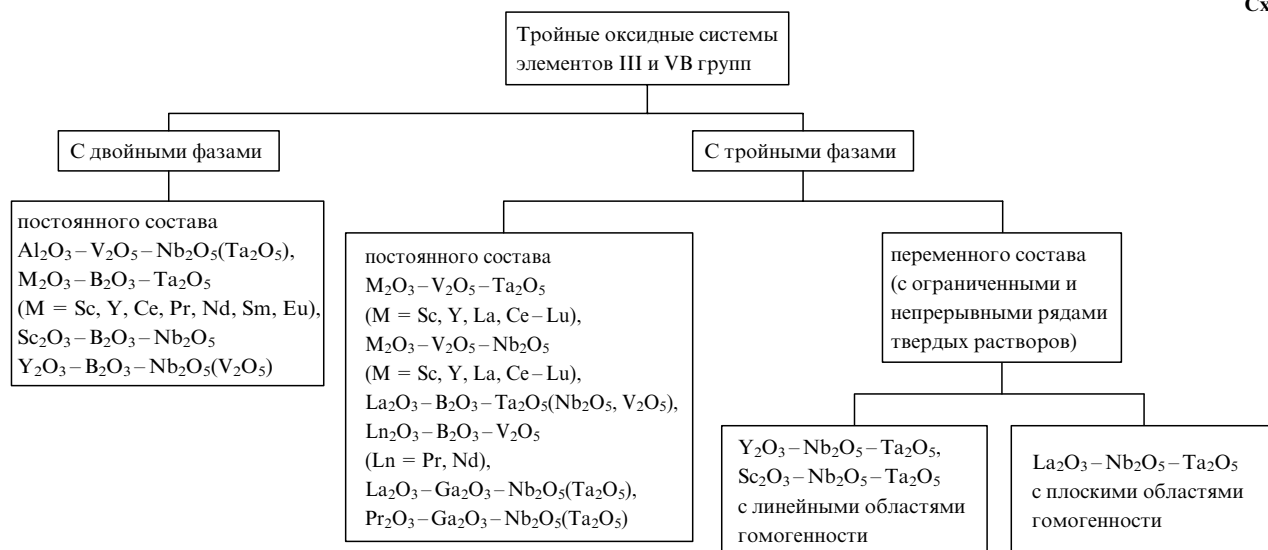
Итак, размерным критерием образования тройных соединений в оксидных системах будет выполнение двух условий: 1) радиус катиона должен быть больше 0.0535 нм; 2) отношение радиусов ионов, образующих анионную часть, должно быть больше 0.2, но меньше 1. Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что при отношении ионных радиусов $r_1/r_2 \approx 0.2$ тройные соединения существуют только для $\text{M} = \text{La}$, а с увеличением этого отношения до 0.55–0.74 — для $\text{M} = \text{Sc, Y, La--Lu}$. Однако если ион M имеет радиус меньше, чем радиус иона Sc , то при $r_1/r_2 = 0.55\text{--}0.74$ (здесь ион 1 — V^{5+} , ион 2 — Ta^{5+} или Nb^{5+}) тройные соединения не образуются. В системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$, если $r_1/r_2 = 1$, а $\text{M} = \text{Sc, Y, La}$, тройные соединения гипотетического состава $\text{M}_x\text{Nb}_y\text{Ta}_z\text{O}_r$ также не образуются.

Таким образом, можно провести следующую классификацию тройных оксидных систем элементов III и VB групп: 1) системы, в которых имеет место равновесие между исходными компонентами и двойными соединениями; 2) системы, в которых образуются тройные фазы. В свою очередь, тройные фазы могут быть постоянного состава (химические

Таблица 4. Отношения радиусов ионов в тройных соединениях.

Соединения	M	Ион 1	Ион 2	r_1/r_2
MR_2VO_9 ($\text{R} = \text{Nb, Ta}$)	Sc, Y, La–Lu	V^{5+}	R^{5+}	0.55–0.74
MRB_2O_7 ($\text{R} = \text{Nb, Ta}$)	La	B^{3+}	R^{5+}	0.2
$\text{M}_4\text{VBO}_{10}$	La	B^{3+}	V^{5+}	0.3
$\text{M}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$	La, Pr, Nd	B^{3+}	V^{5+}	0.3
$\text{M}_3\text{Ga}_{5.5}\text{R}_{0.5}\text{O}_{14}$ ($\text{R} = \text{Nb, Ta}$)	La, Pr	Ga^{3+}	R^{5+}	0.97

Схема 1



соединения) и переменного состава (твердые растворы). Условность этого деления обусловлена тем, что в фазах постоянного состава всегда имеются очень узкие области гомогенности, которыми можно пренебречь. На схеме 1 представлена классификация тройных оксидных систем, опираясь на которую можно, по-видимому, прогнозировать существование фазовых равновесий, например, в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Ln}'_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$, где Ln и Ln' — лантаноиды подгрупп иттрия и церия соответственно.

VI. Колебательные спектры тройных оксидов

С помощью спектроскопии ЯМР в кристаллах MR_2VO_9 ($\text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$) и $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ были выявлены анионные группы VO_4 , VO_6 , как правило, связанные через один или два атома кислорода с соседними группами VO_4 или VO_6 соответственно. В кристаллах LaTaB_2O_7 обнаружены треугольные группы BO_3 . Таким образом, одна из целей при анализе колебательных спектров тройных оксидов — выяснить, представляет ли собой анионная часть соединения единый сложный анион или она состоит из анионных групп.

а. Кристаллы MTa_2VO_9

В ИК-спектрах кристаллов MTa_2VO_9 , где М — элементы подгруппы церия, в области $430 - 437 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются узкие интенсивные полосы, остальные полосы в спектре широкие и имеют среднюю интенсивность. Положение полос в области $600 - 900 \text{ см}^{-1}$ зависит от природы иона M^{3+} : происходит сдвиг частот колебаний в длинноволновую область спектра при уменьшении ионных радиусов в ряду $\text{Ce} - \text{Eu}$ (рис. 15). Как известно, при уменьшении ионного радиуса увеличивается ковалентность связи иона лантаноида с окружением и усиливается влияние кристаллического поля,¹¹ поэтому, возможно, появление этих полос обусловлено валентными колебаниями связей $\text{Ta} - \text{O}$ с участием связей $\text{M} - \text{O}$. Вид ИК-спектров кристаллов MTa_2VO_9 , где М — элементы подгруппы иттрия, зависит от природы металла и меняется немонотонно (рис. 16).⁸⁸

Наибольшие различия в спектрах соединений MTa_2VO_9 , где М — элементы подгрупп иттрия и церия, наблюдаются в области $200 - 500 \text{ см}^{-1}$, соответствующей, вероятно, деформационным колебаниям полиэдров решеток. ИК-спектры LaTa_2VO_9 (рис. 17, спектр 1) и ScTa_2VO_9 (рис. 17, спектр 3) подобны спектрам MTa_2VO_9 , где М — элементы подгруппы церия и иттрия соответственно. Замена в YTa_2VO_9 50% иттрия европием стабилизирует α -фазу, и ИК-спектр твер-

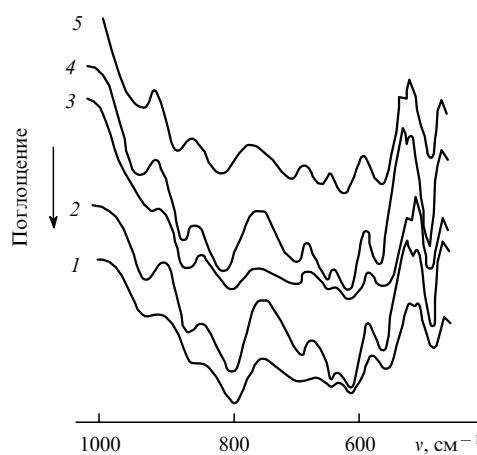


Рис. 15. ИК-спектры MTa_2VO_9 , где М = Ce (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5).

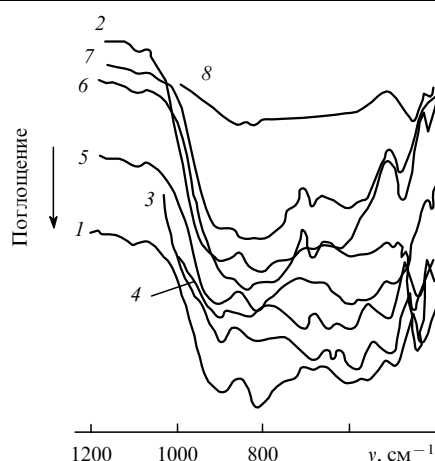


Рис. 16. ИК-спектры MTa_2VO_9 , где М = Gd (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7), Lu (8).

дого раствора $\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ (рис. 17, спектр 2) похож на спектр LaTa_2VO_9 . В табл. 5–8 приведены частоты максимумов в колебательных спектрах соединений общей формулы MTa_2VO_9 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$). Полосы в областях $865 - 900$, $790 - 835$, $455 - 485$ и $370 - 385 \text{ см}^{-1}$, вероятно, можно отнести

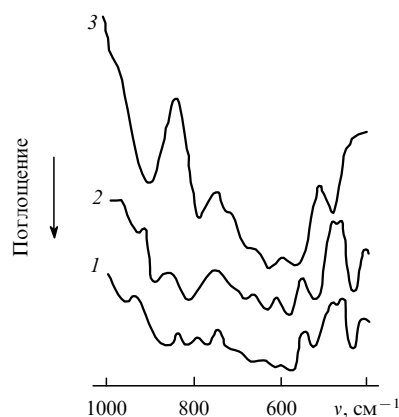


Рис. 17. ИК-спектры LaTa_2VO_9 (1), $\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ (2) и ScTa_2VO_9 (3).

к колебаниям тетраэдров VO_4 ν_1 , ν_3 , ν_4 и ν_2 соответственно, а полосы в областях 910–930, 580–710 и 430–455 см^{-1} — к колебаниям октаэдров TaO_6 ν_1 , ν_3 и ν_5 соответственно. Для спектров комбинационного рассеяния LaTa_2VO_9 и TbTa_2VO_9 записаны только наиболее интенсивные линии.[¶] Спектры КР ванадатотанталатов CeTa_2VO_9 и ScTa_2VO_9 зарегистрировать не удалось, вероятно, из-за сильного поглощения излучения.

¶ Все спектры КР, если это не оговорено особо, измерены при возбуждении гелий-неоновым лазером, $\lambda = 632.8$ нм.

Таблица 5. Частоты (см^{-1}) максимумов в колебательных спектрах соединений MTa_2VO_9 ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

La		Ce (ИК)		Pr		Nd		Отнесение
ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1150	Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	—	—	—	—	990	—	990	
965	—	957	960	—	—	940	—	
885	—	—	885	890	—	884	—	
860	—	873	—	—	—	—	—	
—	870	—	—	855	—	—	870	
—	845	—	—	—	—	—	—	
826	—	800	802	820	—	802	—	
808	—	—	—	790	—	—	—	
—	—	—	—	780	—	—	795	
783	—	—	—	—	—	—	785	
—	—	—	—	750	—	—	760	
675	—	677	679	—	—	683	—	
—	—	—	—	650	—	—	—	
620	—	—	623	—	—	626	—	
—	—	618	—	—	—	—	610	Деформационные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
585	—	585	592	570	—	590	—	
525	—	520	530	530	—	527	535	
475	—	467	469	—	—	472	—	
—	—	—	—	460	—	—	470	
440	435	431	437	—	—	437	450	
—	380	—	—	420	—	—	—	
				370	—	—	370	$\nu(\text{M}-\text{O})$
				—	360	—	—	
				350	—	—	350	
				305	—	—	305	
				290	270	—	—	
				250	—	—	245	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
				225, 215, 180, 155, 110, 75, 70	—	—	225	

Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, в области 780–1000 см^{-1} похожи (рис. 18–20): в них наблюдаются интенсивная линия в области 855–900 см^{-1} и две линии около 780–835 см^{-1} . Различия в спектрах соединений, содержащих элементы подгрупп церия и иттрия, наблюдаются главным образом в области до 780 см^{-1} . Спектры КР ванадатотанталатов HoTa_2VO_9 и ErTa_2VO_9 отличаются от описанных выше (см. рис. 19, спектры 2, 3). Спектр HoTa_2VO_9 записан при возбуждении аргоновым лазером (при возбуждении гелий-неоновым лазером колебательный спектр слабо выражен на уровне фона). В нем наблюдается группа узких, очень интенсивных линий 910, 930, 940(пл.), 985, 1000 и 1045 см^{-1} . Появление этих линий, возможно, обусловлено резонансными явлениями, вызванными рассеянием света лазера вблизи состояния $^5\text{F}_4$ иона Ho^{3+} . В спектре ErTa_2VO_9 наблюдается группа интенсивных линий в области 340–455 см^{-1} . Вероятно, здесь также имеют место резонансные явления с участием виртуальных состояний, обусловленные рассеянием света лазера вблизи состояния $^4\text{F}_{9/2}$ иона Er^{3+} . Подобные явления описаны для состояния $^7\text{F}_0$ иона Eu^{3+} и $^4\text{I}_{9/2}$ иона Nd^{3+} в кристаллах $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$).¹³⁵

Эмпирическое отнесение частот в колебательных спектрах YTa_2VO_9 опирается на существование в его решетке почти правильных тетраэдров VO_4 .^{136, 137} В области частот валентных колебаний этих тетраэдров (730–900 см^{-1} , см. отнесение частот колебаний тетраэдров VO_4 , сделанное в работах^{138, 139} для иона $[\text{VO}_4]^{3-}$ и соединений $\text{Na}_3\text{M}(\text{VO}_4)_2$, где $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}-\text{Lu}$) наблюдается довольно большое число максимумов (см. табл. 8), что, возможно, обуслов-

Таблица 6. Частоты (см^{-1}) максимумов в колебательных спектрах соединений MTa_2VO_9 ($M = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$).

Sm		Eu		Gd		Tb		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1080	Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	990	—	990	—	—	—	—	
960	—	940	—	—	—	—	—	
887	—	884	—	895	—	895	—	
—	865	—	870	—	875	—	900	
—	845	—	—	—	840	—	—	
810	805	802	—	810	—	810	—	
—	790	—	825	—	815	—	—	
—	—	—	780	—	805	—	—	
—	—	—	—	—	770	—	—	
—	750	—	—	735(пл)	—	735	—	
682	675	683	690	680	670	681	—	
—	—	—	—	—	635	—	—	
627	625	626	—	—	—	—	—	
—	—	—	610	—	—	—	—	
590	580	590	560	595	590	590	—	Деформационные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
530	510	527	—	550	535	550	—	
469	470	—	—	490	475	—	—	
—	445	—	485	—	—	490	—	
433	—	437	—	—	—	—	—	
398	415	398	—	400(пл)	—	—	—	
—	370	—	385	—	385	—	—	
360	—	362	—	364	—	—	—	$\nu(\text{M}-\text{O})$
336	345	322	—	322	—	—	—	
312	315	306	310	—	305	—	—	
—	—	288	—	264	260	—	—	
—	250	264	245	—	—	—	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	215, 160, 130, 110, 75	—	210, 150	—	—	—	—	

Таблица 7. Частоты (см^{-1}) максимумов в колебательных спектрах соединений MTa_2VO_9 ($M = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$).

Dy		Ho		Er		Tm		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1010	Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	—	—	—	—	985	—	—	
950(пл)	—	—	—	—	955	—	—	
—	—	—	—	—	930	—	—	
—	—	892	—	900	—	885	—	
—	—	—	890	—	895	—	—	
—	880	—	870	—	—	—	890	
—	—	—	—	—	855	—	—	
—	825	—	830	—	—	—	835	
820	—	824	—	—	845	840	—	
—	805	—	—	812	805	792	815	
—	—	—	760	—	785	—	—	
—	735	—	745	—	—	—	—	
—	—	—	730	—	—	—	—	
690	675	695	685	680	670	685	670	Деформационные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
640	—	640	625	—	630	630	—	
590	600	590	605	592	580	—	—	
520	—	530	—	554	550	560(пл)	—	
—	—	—	510	—	505	—	—	
480(пл)	—	—	—	494	490	—	—	
—	480	—	—	—	—	—	485	
—	—	—	—	—	465	476	—	
430	440	430	—	—	455	—	—	
400(пл)	—	—	—	—	—	—	—	
—	375	—	—	—	—	—	385	
365	—	—	—	362	—	—	—	

Таблица 7 (окончание).

Dy		Ho		Er		Tm		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
325	315	325	330	—	—	—	—	} $\nu(\text{M}-\text{O})$
310	275	308	—	276	—	—	280	
260	255	250	—	—	—	—	250	
236	245	240	—	—	—	—	—	
224	220, 185, 175, 165, 115, 100, 80, 65	220	225, 205, 150	220	—	—	210, 170	} Трансляции и вращения VO_4 , VO_6

Таблица 8. Частоты (см^{-1}) максимумов в колебательных спектрах соединений MTa_2VO_9 ($\text{M} = \text{Yb, Lu, Sc, Y}$).

Yb		Lu		Sc (ИК)	Y		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР	
—	1090	—	—	—	—	—	} Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	1050	—	—	—	—	1045	
—	—	—	1020	—	—	1025	
—	—	—	1010	—	—	—	
—	—	—	—	990(пл)	—	—	
—	—	—	—	—	960(пл)	—	
—	—	—	930	910	—	910	
895	—	890	—	—	895	895	
—	900	—	890	—	—	885	
838	—	—	—	—	840	—	
—	815	—	835	—	—	830	
800	810	815	820	792	—	810	
—	—	—	790	—	—	—	
730(пл)	740	—	775	730(пл)	—	730	
—	—	—	765	—	—	—	
685	680	—	710	680(пл)	692	670	
—	—	—	665	630	640	640	} Деформационные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
600	—	—	625	—	590	610	
560(пл)	—	—	—	574	535	—	
479	—	—	—	490	490	—	
—	480	—	455	—	—	485	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	450	—	—	430	450	
—	—	—	415	—	—	420	
385	—	—	370	—	—	375	
—	360	—	—	350	—	—	
—	—	—	315	296	—	—	} $\nu(\text{M}-\text{O})$
—	—	—	265	268	—	275	
255	—	—	255	—	—	255	
—	—	—	230	—	—	245	
—	—	—	—	—	—	230	} Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	215, 175	—	210, 170, 150, 100, 65	—	—	200, 175, 95, 90, 75	

лено колебаниями связанных через один атом кислорода групп VO_4 .

Для близких по структуре к YTa_2VO_9 танталатов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{La, Ce}$) характерно наличие в решетке искаженных октаэдров TaO_6 . По-видимому, в структуре MTa_2VO_9 также присутствуют искаженные октаэдры TaO_6 . Наличие в решетке ванадатотанталатов полиэдров ванадия приводит в первую очередь к изменению частот, связанных с внутренними колебаниями октаэдров TaO_6 (ν и δ $\text{Ta}-\text{O}$ и $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$), а также к удлинению связей в октаэдрах, которое сопровождается понижением частот колебаний концевых связей $\text{Ta}-\text{O}$.

Некоторые частоты в спектрах YTa_2VO_9 отнесены к колебаниям искаженных октаэдров TaO_6 (см. табл. 8, а также отнесение частот в работах^{140, 141}). В работе¹⁴² приведены спектры ортованадатов MVO_4 и отнесение частот колебаний тетраэдров VO_4 . Например, для YVO_4 частота $\nu_1 = 888$, $\nu_2 = 376$, $\nu_3 = 836.8$, $\nu_4 = 487 \text{ см}^{-1}$. Учитывая форму линий в спектре КР ванадатотанталата YTa_2VO_9 , отдельные линии отнесены к частотам колебаний тетраэдра VO_4 : $\nu_1 = 885$, $\nu_2 = 375$, $\nu_3 = 830$, $\nu_4 = 485 \text{ см}^{-1}$. Известно, что для ряда тетраэдров, таких как VO_4^{3-} , ReO_4^{3-} , FeO_4^- , RuO_4^{2-} , FeO_4^{2-} ,¹⁴³ и для соединений MTa_2VO_9 частота ν_3 меньше частоты ν_1 .

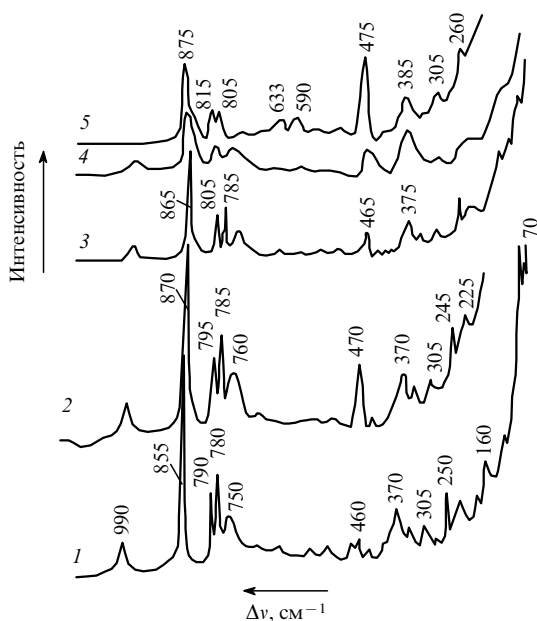


Рис. 18. Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = Pr$ (1), Nd (2), Sm (3), Eu (4), Gd (5).

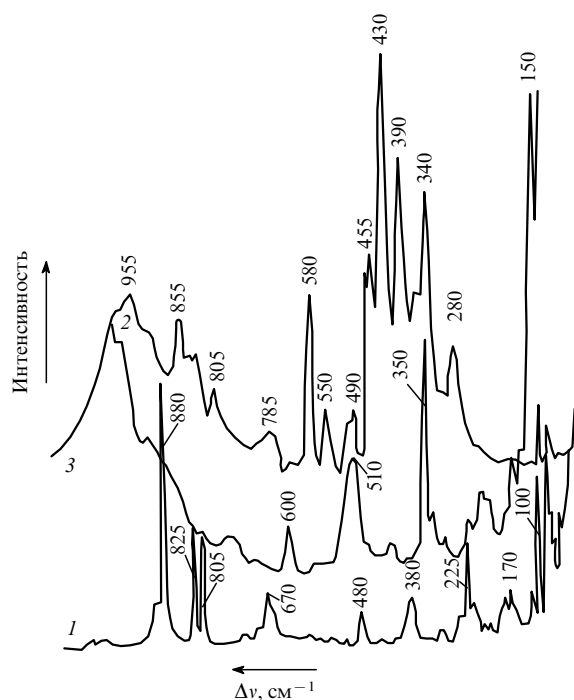


Рис. 19. Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = Dy$ (1), Ho (2), Er (3).

6. Кристаллы MNb_2VO_9

Структура кристаллов MNb_2VO_9 не определена. В табл. 9–12 приведены частоты максимумов в колебательных спектрах ванадатониобатов MNb_2VO_9 ($M = Sc, Y, La-Lu$).⁹ Полосы в областях 865–890, 795–840, 470–490 и 370–385 cm^{-1} , вероятно, можно отнести к колебаниям тетраэдров VO_4 ν_1 , ν_3 , ν_4 и ν_2 соответственно.

Полосы в ИК-спектрах этих соединений различны по форме и интенсивности. Для ванадатониобатов, содержащих лантаноиды подгруппы церия, наблюдаются сравнительно интенсивные полосы средней ширины в области

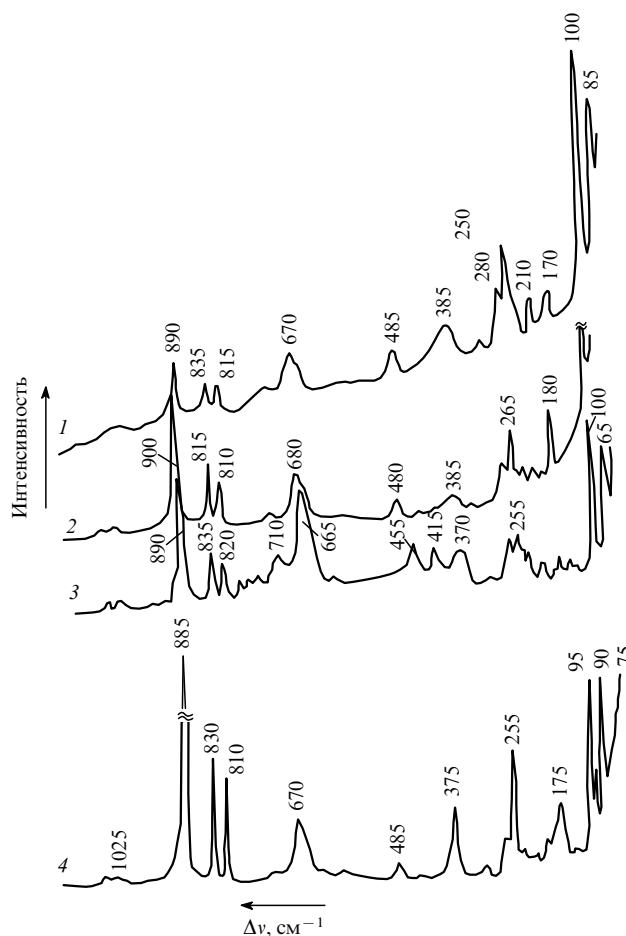


Рис. 20. Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = Tm$ (1), Yb (2), Lu (3) и спектр КР ванадатотанталата YTa_2VO_9 (4).

частот 200–600 cm^{-1} и одна широкая полоса в области 600–1000 cm^{-1} (рис. 21). При этом спектр, например, $NdNb_2VO_9$, имеет некоторые особенности: полоса при 828 cm^{-1} выделяется своей интенсивностью. В спектрах соединений MNb_2VO_9 , где $M = Ce, Pr, Sm, Eu$, эта полоса менее интенсивна и сдвинута относительно 828 cm^{-1} в сторону больших или меньших частот. Подобные сдвиги частот менее выражены для области деформационных колебаний. ИК-спектры соединений подгруппы иттрия похожи: в области частот, характерной для деформационных колебаний, наблюдаются сравнительно интенсивные полосы средней ширины; полосы, соответствующие валентным колебаниям, сливаются, образуя одну широкую полосу (рис. 22, 23). Следует отметить, что ИК-спектры $LaNb_2VO_9$ (рис. 24, спектр 1) и ванадатониобатов элементов подгруппы иттрия подобны спектрам ванадатониобатов элементов подгруппы церия. Спектры YNb_2VO_9 и $ScNb_2VO_9$ (рис. 24, спектры 2, 3) отличаются главным образом интенсивностью полос поглощения. Следует обратить внимание на то, что для соединений с $M = Gd, Tb, Dy, Ho$ широкая полоса в области деформационных колебаний расщепляется на две узкие при 260–270 cm^{-1} . Возможно, это обусловлено искажением полиэдров, сформированных ионами M^{3+} ($M = Gd, Tb, Dy, Ho$). Положение некоторых полос зависит от природы катиона M^{3+} : при уменьшении ионных радиусов в ряду $Ce^{3+} - Lu^{3+}$ наблюдается сдвиг полосы при 420 cm^{-1} до 412 cm^{-1} (исключение составляет Ho^{3+}). Это может быть связано с тем, что при уменьшении ионного радиуса M^{3+} увеличивается ковалентность связи лантаноида с окружением и усиливается влияние кристаллического поля.

Таблица 9. Частоты максимумов в колебательных спектрах соединений MNb_2VO_9 ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

La		Ce (ИК)		Pr		Nd		Отнесение
ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1070	Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	1000	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	990	—	—	
885	910	—	—	—	—	—	—	
865	—	875	—	—	—	—	—	
—	850	—	—	—	855	—	—	
850	—	—	—	—	—	—	—	
816	—	—	820	—	828	—	—	
800	—	800	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	795	—	—	
—	—	—	—	—	785	—	—	
775	—	—	760	—	770	—	—	
—	—	690	690	—	684	—	—	
675	670	—	—	670	—	—	—	
—	—	630–620	620–615	—	625–620	—	—	
—	610	—	—	610	—	—	—	
—	—	560	—	—	—	—	—	Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	510	510	—	508	—	—	
495	—	—	—	—	—	—	—	
—	470	—	—	480	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	450	450	—	450	—	—	
430	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	420	420	—	420	—	—	
—	370	—	—	370	—	—	—	
—	—	365	365	—	360	—	—	
—	340	—	—	—	—	310	—	
—	—	280	276	—	286	—	—	$\nu(\text{M}-\text{O})$
270	—	—	—	255	—	—	—	
210, 150, 115	—	—	—	220, 175, 135, 125, 100	—	185	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	—	—	—	—	—	—	—	

Таблица 10. Частоты (см^{-1}) максимумов в колебательных спектрах соединений MNb_2VO_9 ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$).

Sm		Eu (ИК)		Gd		Tb		Отнесение
ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР	
—	990	—	—	—	—	—	1000	Валентные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	935	—	—	—	—	—	—	
—	885	—	—	—	—	880	890	
—	870	—	870	880	—	—	—	
860	—	—	—	—	—	—	—	
—	830	—	—	820	—	—	840	
—	—	—	—	—	—	840	—	
—	810	—	810	—	—	—	810	
800	—	803	—	—	—	—	—	
760	—	—	770	—	—	—	770	
690	680	670	690–670	685	685–670	670	670	Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
620	620	590	—	610	—	620	620	
550	—	—	—	—	—	—	—	
510–480	—	506–467	505	—	510	—	—	
—	490	—	—	—	—	—	—	
—	470	—	475	—	480	—	—	
450	—	450	460	—	455	—	—	
—	—	—	420	420	—	420	—	
415	—	412	—	—	415	—	—	
—	370	—	—	—	—	385	—	
365	—	—	360	—	360	—	—	
—	350	352	—	—	—	—	—	

Таблица 10 (окончание).

Sm		Eu (ИК)	Gd		Tb		Отнесение
ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	290	—	290	—	} $\nu(\text{M—O})$
270	—	268	270	—	260	270	
	255		—	260		—	
	210, 175, 150		170	210, 170, 115		175, 110	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6

Таблица 11. Частоты (см^{-1}) максимумов в колебательных спектрах соединений MNb_2VO_9 ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$).

Dy		Ho		Er		Tm (ИК)	Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР		
—	1050	—	—	—	—	—	} Валентные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	—	—	—	940	—	
—	—	—	—	—	—	907	
—	—	—	—	890	—	—	
—	880	—	—	—	—	—	
—	—	860	—	865	—	—	
—	—	—	—	—	—	850	
840	—	840	—	—	—	—	
—	815	—	—	—	—	—	
810	805	810	—	805	—	810	
—	—	780	—	775	—	—	
—	—	—	—	—	—	740	
—	—	—	—	725	—	—	
—	—	690	690	680	—	685	
—	—	—	650	—	—	—	
—	620	—	—	620	—	—	
—	—	—	—	—	605	—	
—	—	—	590	—	595	—	} Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	—	—	—	550	—	
—	—	—	540	—	545	545	
—	—	—	—	—	510	—	
495	—	500	505	500	—	—	
475	—	485	—	480	—	488	
—	480	—	—	—	—	—	
455	—	455	—	455	—	455	
—	—	—	430	—	440	—	
415	—	420	—	415	—	414	
—	—	—	405	—	—	—	
—	—	—	390	—	—	—	
—	370	—	—	—	—	—	
370	—	370	370	365	—	—	
—	—	—	—	—	—	356	
—	—	—	300	290	—	—	} $\nu(\text{M—O})$
270	265	270	—	270	—	280	
—	—	—	—	—	260	—	
	220, 150, 115		230, 175		175, 125, 90		Трансляции и вращения VO_4 , VO_6

Спектры КР удалось записать только для соединений с $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$, причем для NdNb_2VO_9 записаны только наиболее интенсивные линии. В спектрах ванадатониобатов лантана, празеодима, самария и гадолиния наиболее интенсивная узкая линия смещается от 850 до 880 см^{-1} (рис. 25). Аналогичным образом с уменьшением радиуса ионов в ряду La^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} происходит смещение относительно широкой линии при 670 см^{-1} до 685 см^{-1} . Наибольшую интенсивность имеет пара линий при 650 и 690 см^{-1} в спектре HoNb_2VO_9 (рис. 26, спектр 2). Это, по-видимому, обусловлено резонансным усилением спектра КР при возбуждении гелий-неоновым лазером вблизи состояния $^5\text{F}_5$ иона гольмия. Благодаря резонанс-

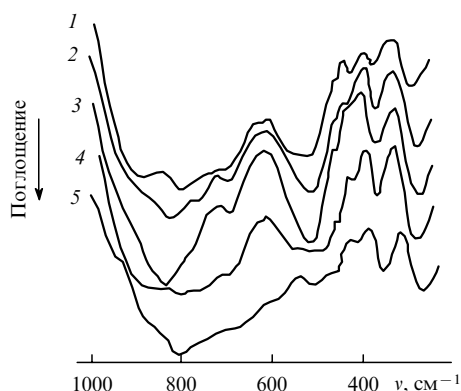
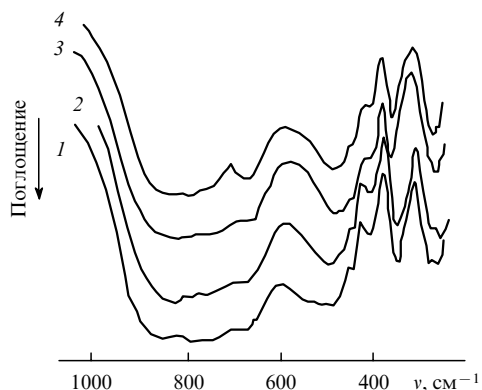
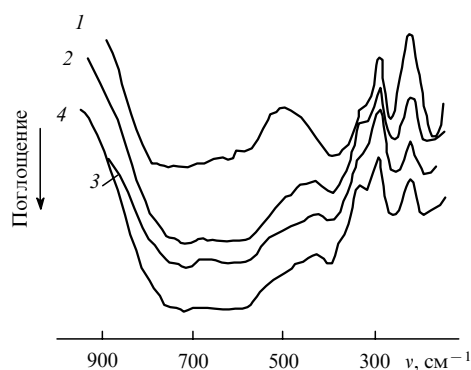
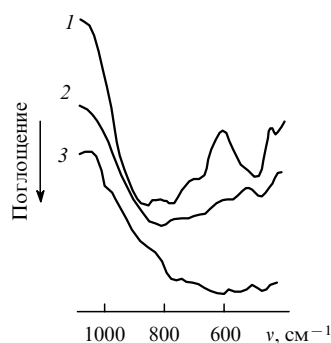
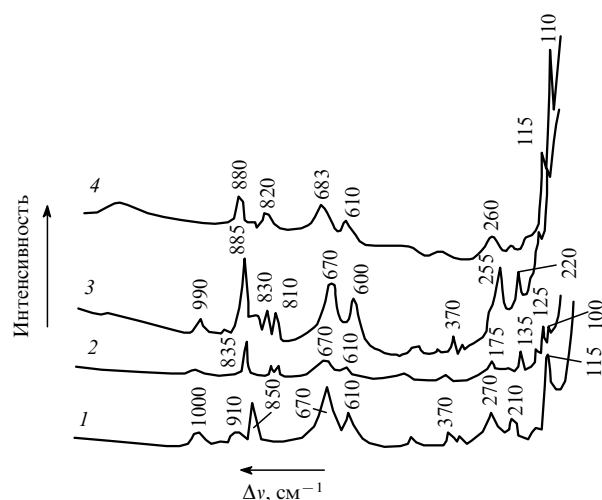
ным эффектам — рассеянию света лазера вблизи состояния $^4\text{F}_{9/2}$ иона эрбия в ErNb_2VO_9 — происходит усиление линии при 940 см^{-1} . Вероятно, появление полос при 850–880 и 670–690 см^{-1} в ванадатониобатах, как и в случае ванадатотанталатов, обусловлено валентными колебаниями связей Nb—O с участием связей M—O .

Для эмпирического отнесения некоторых частот в колебательных спектрах MNb_2VO_9 использованы данные ЯМР. В ванадатониобате YNb_2VO_9 ванадий находится в двух неэквивалентных правильных тетраэдрических позициях, причем окружение ванадия в одной из них совпадает с тетраэдрическим окружением ванадия в ванадатотанталате YT_2VO_9 . В кристаллах ScNb_2VO_9 ванадий находится в двух

Таблица 12. Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрах соединений MNb_2VO_9 ($M = \text{Yb, Lu, Sc, Y}$).

Yb	Lu	Sc	Отнесение	Y	Отнесение
—	—	990	Валентные колебания NbO_m , VO_4 , VO_6 , V—O—V	990	Валентное колебание NbO_m
895	900	—		—	
850	850	850		—	
810	810	—		810	Валентное колебание VO_4
—	—	765	Деформационные колебания NbO_m	—	
730	730	—		—	
685	685	—		—	
—	—	—	Деформационные колебания VO_4 , VO_6	665, 575	Деформационные колебания NbO_m
—	—	615		—	
—	550	555		—	
490	488	—		470	$\nu_4(\text{VO}_4)$
455	455	475	Деформационные колебания VO_4 , VO_6	—	
415	412	—		—	
350	352	—		—	
280	285	—	$\nu(\text{M—O})$	—	

неэквивалентных кристаллографических позициях: одна позиция соответствует искаженному октаэдрическому окружению, а другая — слабоискаженному тетраэдрическому окружению, причем тип тетраэдров VO_4 в ScNb_2VO_9 близок к одному из типов тетраэдров в YNb_2VO_9 . Соединения YNb_2VO_9 и YTb_2VO_9 имеют разную структуру. В то же время YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 имеют одинаковый по симметрии тип полиэдров, сформированных ниобием.

**Рис. 21.** ИК-спектры MNb_2VO_9 , где $M = \text{Ce}$ (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5).**Рис. 22.** ИК-спектры MNb_2VO_9 , где $M = \text{Gd}$ (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4).**Рис. 23.** ИК-спектры MNb_2VO_9 , где $M = \text{Er}$ (1), Tm (2), Yb (3), Lu (4).**Рис. 24.** ИК-спектры MNb_2VO_9 , где $M = \text{La}$ (1), Y (2), Sc (3).**Рис. 25.** Спектры КР соединений MNb_2VO_9 , где $M = \text{La}$ (1), Pr (2), Sm (3), Gd (4).

ИК-спектры и спектры КР ванадатониобата MNb_2VO_9 , где $M = \text{Sc, Y, La}$, в сущности, похожи и отличаются в основном интенсивностью полос. Поэтому структуры соединений MNb_2VO_9 , вероятно, содержат одинаковый набор полиэдров, а именно VO_4 , VO_6 , NbO_m ; структурное различие состоит в том, что полиэдры в решетках кристаллов MNb_2VO_9 связаны по-разному. Надежно установлено существование ванадиевых полиэдров в YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 , на основании которого было сделано вероятное отнесение полос в ИК-спектрах этих соединений (см. табл. 12).^{138, 140, 144, 145}

В спектрах КР соединений MNb_2VO_9 большинство линий уширено. Это указывает на то, что атомы решетки занимают

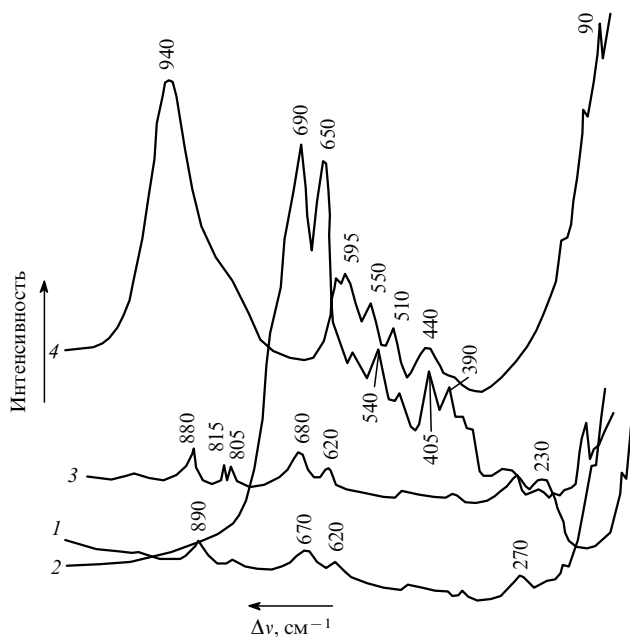


Рис. 26. Спектры КР соединений MNb_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Tb}$ (1), Ho (2), Dy (3), Er (4).

неэквивалентные кристаллографические позиции, формируя несколько типов одних и тех же полиэдров, отличающихся друг от друга по симметрии. В кристаллах MTa_2VO_9 линии в спектрах КР менее уширены, и, следовательно, в структуре MTa_2VO_9 меньше неэквивалентных позиций атомов.

Как и в случае ванадатотанталатов при отнесении ряда частот в спектрах КР ванадатониобатов учитывались интенсивности, форма и положение отдельных линий. На основании сравнения полученных данных с данными для ортованадатов MVO_4 (см.^{146,147}) было сделано отнесение, приведенное в табл. 9–12 ($\nu_3 < \nu_1$ так же, как и для MTa_2VO_9).

Проанализировано изменение частот ν_1 и ν_3 в спектрах КР поликристаллов MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 (см.⁹). Линии в спектрах достаточно узкие и поэтому построение различных функциональных зависимостей для них вполне обосновано. На рис. 27 изображены зависимости частот ν_1 и ν_3 в спектрах КР соединений LnTa_2VO_9 и LnNb_2VO_9 от атомного номера (z) и ионного радиуса (r_{Ln}) Ln^{3+} (величины ионных радиусов взяты из работы¹³⁴). Частота ν_1 приведена только для кристаллов LnTa_2VO_9 . На рис. 27,а хорошо виден разброс экспериментальных точек около прямой, построенной по методу наименьших квадратов. При изменении атомного номера лантаноида в ряду $\text{Pr}-\text{Lu}$ частота ν_1 соединений LnTa_2VO_9 возрастает. Это явление можно объяснить лантаноидным сжатием. Разброс значений ν_1 относительно прямой линии неодинаков для различных лантаноидов. Наибольшее отклонение наблюдается для Tb , Nd , Lu . Известно, что на лантаноидное сжатие накладывается эффект неравномерного простирания f -орбиталей в зависимости от z , который обусловлен спин-орбитальным взаимодействием.¹¹ Возможно, в изучаемых соединениях разброс значений ν_1 обусловлен именно этим эффектом. На рис. 27,б, наряду с таким же разбросом экспериментальных данных и увеличением ν_1 и ν_3 при уменьшении ионного радиуса Ln , наблюдается излом прямых линий в области $r_{\text{Ln}} = 0.094$ нм (ионный радиус Gd^{3+}). Аналогичный излом имеется на зависимости изменения и других свойств в ряду f -элементов.¹¹ Как показали авторы работы¹⁴⁸, в смешанных кристаллах $\text{Y}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ при возрастании x от 0 до 0.7 происходит возрастание частоты $\nu_1(\text{VO}_4)$ в ИК-спектрах. Возможно, это обусловлено воздействием на колебания связей в тетраэдре VO_4 , например, других групп VO_4 .

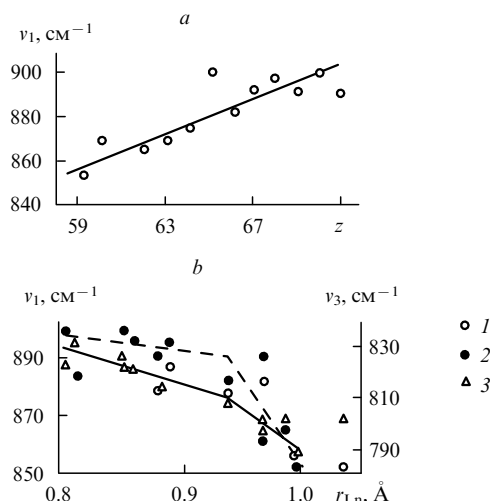


Рис. 27. Зависимость частот ν_1 и ν_3 колебаний тетраэдров VO_4 от атомного номера в LnTa_2VO_9 (а) и радиуса иона Ln^{3+} в LnTa_2VO_9 (1, 2) и LnNb_2VO_9 (3) (б). Экспериментальные точки относятся к частотам ν_1 (1, 3) и ν_3 (2), расчетные кривые проведены для частот ν_1 (сплошная) и ν_3 (пунктир).

в. Кристаллы LaTaB_2O_7 , $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$, $\text{Ln}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$ и твердые растворы на их основе

В табл. 13 приведены частоты максимумов в колебательных спектрах твердых растворов на основе LaTaB_2O_7 . Полосы в областях 718–720 и 610–620 см^{-1} , вероятно, можно отнести к колебаниям треугольников BO_3 ν_2 и ν_4 . Фундаментальным колебаниям решеток простых танталатов редкоземельных элементов соответствуют частоты до 1000–1100 см^{-1} (см.¹⁴¹). Наряду с этим, колебания связей $\text{B}-\text{O}$ находятся в области до 1400 см^{-1} (см.¹⁴⁹). Таким образом, частоты 1170–1412 см^{-1} в кристаллах со смешанными анионами, по-видимому, соответствуют колебаниям связей $\text{B}-\text{O}$ в BO_3 . Полосы в области 155–1100 см^{-1} принадлежат колебаниям групп, содержащих тантал, бор и лантан. Частоты 1170–1270, вероятно, отвечают антисимметричному валентному колебанию ν_3 изолированных треугольников BO_3 .

Как известно, для изолированного аниона BO_3^{3-} характерны колебания в области 1100–1300 (вырожденное валентное антисимметричное колебание) и 700–900 см^{-1} (неплоское вырожденное деформационное колебание). Понижение симметрии бора в случае LaBO_3 или L-модификации SmBO_3 приводит к появлению частоты 940 см^{-1} , соответствующей симметричному валентному колебанию.^{150,151} При объединении анионов в циклы или цепочки происходит искажение их структуры, что приводит к уширению и расщеплению полос, перекрыванию областей различных колебаний и зачастую к высокочастотному сдвигу полос валентных колебаний. Характер и протяженность области частот этой группы колебаний в ИК-спектрах $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ не исключают возможности связывания боратных анионов в циклы и цепочки. Сопоставление представленных спектров с данными, полученными для танталатов РЗЭ, позволяет предполагать, что частоты 600–830 см^{-1} включают помимо деформационных колебаний групп BO_3 валентные колебания полиэдров TaO_n , а частоты 200–500 см^{-1} могут быть обусловлены различными деформационными модами $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Ta}-\text{O}$. В спектре КР боротанталата LaTaB_2O_7 доминирует линия с $\nu = 370$ см^{-1} (рис. 28,а). Наличие интенсивной линии в спектре КР в области 370–430 см^{-1} характерно для танталатов РЗЭ и связано с деформационным колебанием $\text{O}-\text{Ta}-\text{O}$.

Таблица 13. Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрах $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$.

x						Отнесение
0	0 ^a	0.001	0.01	0.05	0.1	
	155, 179, 215, 267					
300	—	300	300	300	300	} $\nu(\text{La}-\text{O}), \nu(\text{O}-\text{B}-\text{O}), \nu(\text{O}-\text{Ta}-\text{O})$
315	—	310	311	310	310	
—	321	320	325	321	320	
350	—	—	352	352	352	
375	370	372	370	372	370	
386	—	390	390	390	390	
400	—	425	423	425	427	
492	—	493	490	490	493	
525(пл)	—	525	525	525	525	
540	536	540	540	540	542	
560	564	557	560	557	562	
580	—	577	580	570	581	} Деформационные колебания BO_3 , валентные колебания TaO_n
590	—	—	—	595	—	
614	620	615	615	610	615	
667	—	—	665	665	667	
677	—	675	675	673	677	
—	700	—	—	—	—	
—	—	718	—	720	720	
—	749	—	—	—	—	
765	775	764	765	775	768	
802	—	802	802	802	805	} Валентные колебания TaO_n
895	—	890	890	890	890	
923	920	920	920	—	900	
960	958	960	960	960	965	
1029	—	1026	1027	1030	1030	
—	1045	—	—	—	1050	
1085	—	1085	1085	1085	1090	
—	—	—	—	1160	—	
1170	—	1165	1165	1170	1170	
1187	—	—	—	—	—	} Валентные колебания BO_3
—	—	—	1230	1230	—	
1235	—	1235	1240	—	1240	
—	1250	—	—	—	—	
1270	—	1270	1275	1272	1275	
—	—	1293	1295	1300	1300	
—	1316	—	—	—	—	
—	1412	—	—	—	—	

^a Данные спектроскопии КР.

В ИК-спектрах твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ отсутствуют некоторые частоты, которые имеются в спектрах соединения LaTaB_2O_7 (рис. 28, *b*), а также появляется ряд новых частот (см. табл. 13). Это означает, что замещение ионов лантана ионами самария приводит к искажению полиэдров решетки в твердых растворах. При этом, по-видимому, изменяются правила отбора колебаний. То же самое можно сказать о колебательных спектрах твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ (см.¹⁵²). В табл. 14 представлены частоты максимумов в колебательных спектрах твердых растворов $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_x\text{VBO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$). Согласно данным ЯМР решетка указанных кристаллов содержит довольно правильные тетраэдры VO_4 , имеющие один общий атом кислорода с соседними тетраэдрами VO_4 . ИК-спектры индивидуального соединения и твердых растворов характеризуются наличием трех интенсивных полос поглощения в областях 400–600, 650–950 и 1150–1350 см^{-1} (см.¹⁵³). В

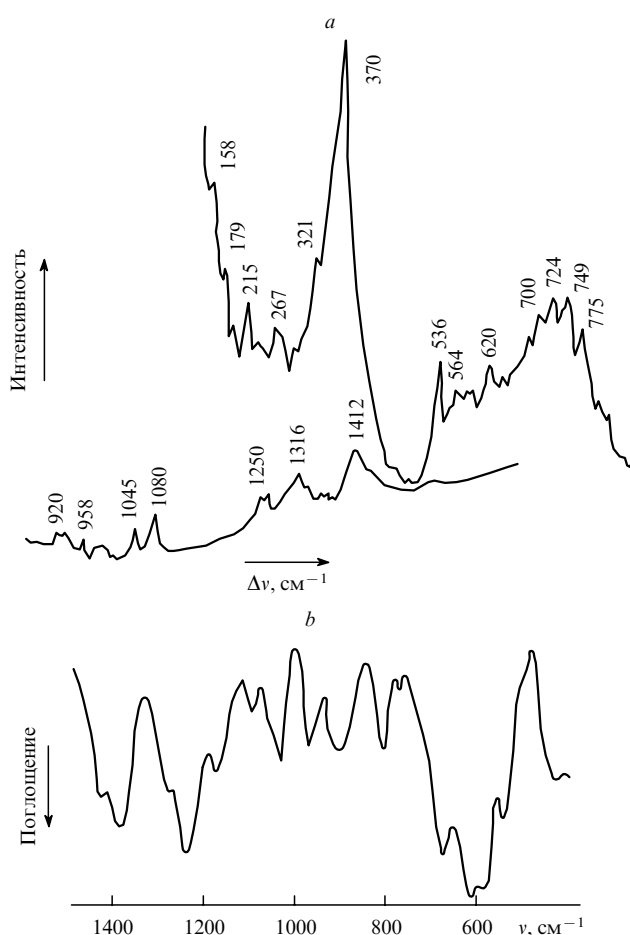
спектрах твердых растворов по сравнению со спектром $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (рис. 29, *a*) исчезают некоторые частоты и появляются новые.

Полосы в областях 480–486 см^{-1} можно отнести к колебаниям тетраэдров VO_4 ν_4 , а в областях 1275–1280, 941–945, 715–748 и 592–621 см^{-1} — к колебаниям треугольников BO_3 ν_3 , ν_1 , ν_2 и ν_4 соответственно.

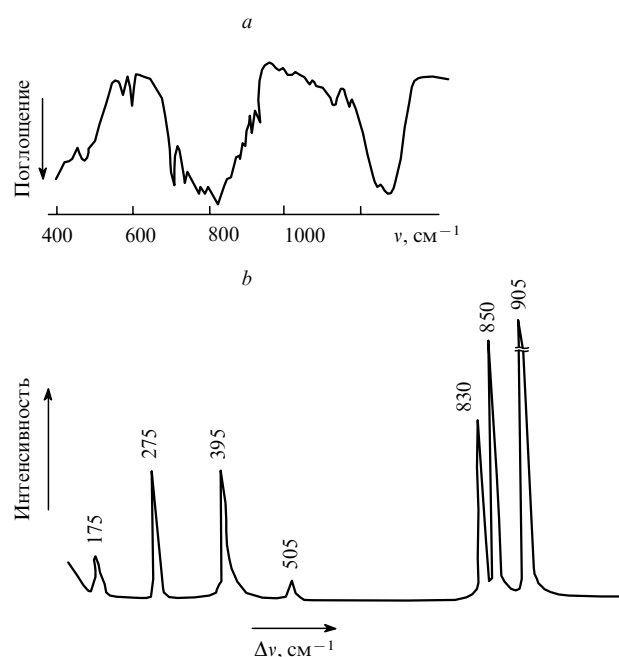
В спектре КР твердого раствора $(\text{La}_{0.09}\text{Sm}_{0.01})_4\text{VBO}_{10}$ имеются пять линий высокой интенсивности (рис. 29, *b*) и две линии средней интенсивности. Используя данные по частотам колебаний групп BO_3 (см.^{138, 150}), ряд полос в ИК-спектрах отнесли к колебаниям боратных треугольников BO_3 (см. табл. 14). Из отнесения, приведенного в табл. 14, следует, что $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ является соединением со смешанными анионами. Вероятно, в рассматриваемых сложных боратах связь $\text{La}-\text{O}$ является существенно ионной, как показано на примере $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, LaBO_3 и т.п.¹⁵⁴

Таблица 14. Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрах $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_{4x}\text{VBO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$).

x					Отнесение	x					Отнесение
0	0.01(Eu)	0.05(Eu)	0.05(Sm)	0.01(Sm) ^a		0	0.01(Eu)	0.05(Eu)	0.05(Sm)	0.01(Sm) ^a	
					175	Трансляции	—	—	—	850	} Валентные колебания VO_4 , $\text{V}-\text{O}-\text{V}$
					275, 395	и вращения VO_4	865	864	860	860	
—	—	—	425	—	} $\nu(\text{L}-\text{O})$, $\nu(\text{O}-\text{B}-\text{O})$	890	885	885	883	—	
445	440	440	445	—		906	—	—	—	905	
486	482	480	485	—		927	928	928	925		
515	515	510	510	505		945	941	942	941		
—	575	—	—	—		—	—	—	975		
593	594	594	592	—	} $\nu_4(\text{BO}_3)$	1000	1000	1000	—		
613	612	612	612	—		1025	1025	1025	1025		
715	718	715	717	—	} $\nu_2(\text{BO}_3)$	1080	1080	1080	1080		
748	746	740	745	—		1120	1120	1120	1120		
—	—	—	760	—		1135	1135	1135	1135		
780	775	775	775	—	} Валентные колебания VO_4 , $\text{V}-\text{O}-\text{V}$	1145	1145	1145	1145		
800	795	800	795	—		1180	1180	1180	1180		
832	830	828	829	830		1250	1242	1245	1245		
						1280	1275	1275	1276		

^a Данные спектроскопии КР.**Рис. 28.** Колебательные спектры LaTaB_2O_7 . a — спектр КР, b — ИК-спектр.

По данным работы ¹²⁷ в ИК-спектрах $\text{Ln}_7\text{V}_2\text{BO}_{17}$ обнаружены полосы, приписываемые искаженным группам BO_3 , в частности, для $\text{Ln} = \text{Nd}$ это частоты 1172, 1215, 1310 и 1350 см^{-1} .

**Рис. 29.** ИК-спектр $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (a) и спектр КР $(\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01})_4\text{VBO}_{10}$ (b).

* * *

Итак, в тройных оксидных системах элементов III и VB групп возможность образования тройного оксидного соединения зависит как от отношения ионных радиусов элементов в анионной части соединения, так и от радиуса катиона. Колебания сложных анионных групп в кристаллах тройных оксидов можно интерпретировать как колебания квазиизолированных полиэдров, таких как VO_4 , VO_6 , RO_n , и треугольников BO_3 . В химических связях твердых растворов со сложными анионами участвуют f -орбитали, что проявляется в динамике решеток этих объектов. При нагревании тройные соединения, как правило, распадаются на двойные. Это характерно и для тройных соединений других групп Периодической системы. Так, титанониобаты и -танталаты $\text{LnTiNb}(\text{Ta})\text{O}_6$ перитектически распадаются на рутил и соот-

ветствующие ниобаты и танталаты $\text{LnNb}(\text{Ta})\text{O}_4$.¹³ Продукты разложения соединений со смешанными катионами, например $\text{Ln}_2\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_4$ или $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$, содержат двойные бораты LnBO_3 и AlBO_3 .⁶⁶

Изложенные в обзоре данные могут послужить базой при изучении более сложных многокомпонентных оксидных систем, например $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{M}'_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ и т.д. Применение спектроскопических методов позволяет понять закономерности образования фаз и их строение в исследуемых системах.

Литература

1. L.H.Brixner. *Mater. Chem. Phys.*, **16**, 253 (1987)
2. *Radiology*, **157**, 54A (1985)
3. W.J.Schipper, M.F.Hoogendorp, G.Blasse. *J. Alloys Compd.*, **202**, 283 (1993)
4. П.В.Сергеев, Н.К.Свиридов, Н.Л.Шимановский. *Рентгеноконтрастные средства*. Медицина, Москва, 1993
5. В.М.Карташов, М.Г.Зуев, А.Ф.Дмитриев, А.А.Фотиев. В кн. *Новые медицинские технологии в решении проблем медико-социальной реабилитации. Информационные материалы*. (Под ред. Л.Н.Кочутиной). Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1995. С. 93
6. М.Г.Зуев, Е.Ю.Журавлева, Л.П.Ларионов, В.А.Соколов, В.М.Карташов, А.В.Зия, М.А.Елистратова, Г.Н.Можокина, А.Д.Куниган, М.А.Бальберт. *Рентгеноконтрастные средства — сложные оксиды элементов III и V групп. (Ортотанталат иттрия)*. Екатеринбург, 1997; деп. в ВИНТИ, Москва №2868-B97
7. М.А.Бальберт. Дис. канд. мед. наук. ИХТТ УрО РАН, Челябинск, 1998
8. Пат. 2097361 РФ; *Бюл. изобрет.*, (33), 351 (1997)
9. М.Г.Зуев, Л.П.Ларионов. *Соединения РЗЭ с простыми и сложными анионами переходных металлов V группы. Синтез. Состав. Строение. Свойства*. (Под ред. В.Г.Бамбурова). Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999
10. М.Г.Зуев. *Письма в ЖТФ*, **16**, 69 (1990)
11. Г.А.Бандуркин, Б.Ф.Джуринский, И.В.Тананаев. *Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. (Химия редких элементов)*. (Под ред. В.И.Пахомова). Наука, Москва, 1984. 232 с.
12. Н.С.Афонский, М.Нейман. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **3**, 1280 (1967)
13. П.А.Арсеньев, В.Б.Глушкова, А.А.Евдокимов, Э.К.Келер, В.В.Кравченко, М.В.Кравчинская, А.К.Кузнецов, Х.М.Курбанов, А.В.Потемкин, П.А.Тихонов, М.Н.Цейтлин. *Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. (Химия редких элементов)*. (Под ред. В.П.Орловского, Н.Н.Чудиновой). Наука, Москва, 1985. 261 с.
14. P.N.Iyer, A.J.Smith. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **23**, 740 (1967)
15. A.Chretien, D.Bodiot. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **263**, 882 (1966)
16. Y.Yokogawa, M.Yoshimura, S.Somiya. *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1449 (1987)
17. Т.А.Курова, В.Б.Александров. *Докл. АН СССР*, **201**, 1095 (1971)
18. К.И.Портной, М.И.Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов. (Справочное издание)*. Металлургия, Москва, 1986
19. V.Langenbach-Kuttert, J.Sturm, R.Gruehn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 33 (1987)
20. U.Schaffrath, R.Gruehn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 107 (1989)
21. B.Langenbach-Kuttert, J.Sturm, R.Gruehn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **543**, 117 (1986)
22. H.J.Rossell. *J. Solid State Chem.*, **27**, 115 (1979)
23. T.Tanaka, N.Ishizawa, M.Yoshimura, F.Marumo, H.Oyanagi. *J. Solid State Chem.*, **114**, 79 (1995)
24. Б.В.Александров, Т.А.Курова, Д.Г.Угрюмов. В кн. *Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии*. (Под ред. Д.А.Минеева, Ю.А.Пятенко, В.Г.Фекличева). ИМГРЭ, Москва, 1973. С. 69
25. В.К.Трунов, Л.Н.Лыкова, Н.С.Афонский. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, (1), 55 (1968)
26. А.И.Заславский, Р.А.Звинчук. *Докл. АН СССР*, **90**, 781 (1953)
27. H.P.Rooksby, E.A.D.White. *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 94 (1964)
28. A.Santoro, M.Marezio, R.S.Roth. *J. Solid State Chem.*, **35**, 167 (1980)
29. U.Schaffrath, R.Gruehn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **565**, 67 (1988)
30. B.M.Gatehouse. *J. Solid State Chem.*, **27**, 209 (1979)
31. A.W.S.Johnson, B.M.Gatehouse. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 523 (1980)
32. U.Schaffrath, G.Steinmann, R.Gruehn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **565**, 54 (1988)
33. С.Н.Путилин, Е.А.Крылов, Н.Ф.Меньшенина, А.А.Евдокимов. *Журн. неорг. химии*, **30**, 650 (1985)
34. J.G.Allpress, H.J.Rossell. *J. Solid State Chem.*, **27**, 105 (1979)
35. L.H.Brixner, H.-y.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2435 (1983)
36. А.В.Волошин. *Танталониобаты. Систематика. Кристаллохимия. Эволюция. Минералообразование в гранитных пегматитах*. Наука, С.-Петербург, 1993
37. Е.Н.Исупова, Е.П.Савченко, Э.К.Келер. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **11**, 1407 (1975)
38. A.Kahn-Harari, L.Mazerolles, D.Michel, F.Robert. *J. Solid State Chem.*, **116**, 103 (1991)
39. R.Hofmann, R.Gruehn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **602**, 105 (1991)
40. E.M.Levin. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, 11 (1966)
41. С.С.Кипарисов, Р.А.Беляев, В.В.Бондаренко, В.П.Выскубов. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **9**, 68 (1973)
42. Г.Г.Ходжабаган, Б.В.Милль. *Журн. неорг. химии*, **32**, 444 (1987)
43. K.Kitayama, D.Zoshima, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 689 (1983)
44. А.А.Фотиев, Б.В.Слободин, М.А.Ходос. *Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1988
45. И.А.Бондарь, Н.В.Виноградова, Л.Н.Демьянец, Ж.А.Ежова, В.В.Илюхин, В.Ю.Кара-Ушанов, Л.Н.Комиссарова, Е.В.Лазаревский, В.Н.Литвин, Б.П.Мельников, Д.А.Мурашов, В.П.Орловский, К.К.Палкин, М.А.Петрова, И.А.Розанов, Н.Н.Чудинова, А.А.Фотиев. *Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты*. (Под ред. В.П.Орловского, Н.Н.Чудиновой). Наука, Москва, 1983. 284 с.
46. В.А.Фотиев, Г.В.Базуев. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1337 (1984)
47. E.M.Levin. *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 381 (1967)
48. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 44-391
49. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 44-392
50. K.Kitayama, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 948 (1985)
51. H.Brusset, F.Madaule-Aubry, B.Blanck, J.P.Glazou, J.P.Laude. *Can. J. Chem.*, **49**, 3700 (1971)
52. H.Brusset, R.Mahe, J.P.Laude. *Bull. Soc. Chim. Fr., Pt. 2*, 495 (1973)
53. В.Г.Ремизов, А.К.Молодкин, В.М.Скориков, Ю.Э.Богатов. *Журн. неорг. химии*, **21**, 1323 (1976)
54. K.Kitayama, C.Mizokuchi, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 695 (1983)
55. K.Kitayama, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 889 (1977)
56. K.Kitayama, H.Sou, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3415 (1983)
57. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 37-79
58. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 36-142
59. K.Kitayama, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1820 (1982)
60. K.Kitayama, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1222 (1984)
61. K.Kitayama, T.Sugihara, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 458 (1979)
62. K.Kitayama, T.Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1084 (1983)
63. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 25-1415

64. О.Н.Усталова. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ АН СССР им. Н.С.Курнакова, Москва, 1980
65. P.Beekenkamp. *Verres Refractaires*, **18**, 39 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 5332b (1964)
66. П.А.Арсеньев, Л.М.Ковба, Х.С.Багдасаров, Б.Ф.Джуринский, А.В.Потемкин, Б.И.Покровский, Ф.М.Спиридонов, В.А.Антонов, В.В.Илюхин. *Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I-III групп. (Химия редких элементов)*. (Под ред. Л.М.Ковбы, П.А.Арсеньева). Наука, Москва, 1983
67. J.J.Brown, F.A.Hummel. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **64**, 419 (1965)
68. J.L.Waring, R.S.Roth. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **69A**, 119 (1965)
69. J.L.Waring, R.S.Roth. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **17**, 455 (1964)
70. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 18-1447
71. Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Наука, Ленинград, 1969
72. Я.Г.Горощенко. *Химия ниобия и тантала*. Наукова думка, Киев, 1965
73. O.Yamaguchi, Y.Mukaída, H.Shigeta. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **574**, 235 (1989)
74. Н.А.Година, Е.П.Савченко, Т.И.Панова, Е.Н.Исупова, Э.К.Келер. В кн. *Высокотемпературная химия силикатов и окислов*. (Под ред. Э.К.Келера). Наука, Ленинград, 1972. С. 176
75. Е.Н.Исупова, Н.А.Година, Э.К.Келер. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **6**, 1465 (1970)
76. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Двойные системы. (Справочное издание). Вып. 5. Ч. 2*. Наука, Ленинград, 1986
77. A.Burdese, M.L.Borlera. *Ric. Sci., Rend. Ser. A*, **3**, 1023 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 8722a (1964)
78. R.Norin. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1210 (1969)
79. G.K.Layden. *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 506 (1963)
80. B.F.Pedersen. *Acta Chem. Scand.*, **16**, 421 (1962)
81. E.K.Müller, B.J.Nicholson. *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 250 (1962)
82. O.Yamaguchi, T.Vegaki, Y.Miyata, K.Shimizu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 198 (1987)
83. М.Г.Зуев. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 1996
84. М.Г.Зуев. В кн. *Химия и технология редких, цветных металлов и солей. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Фрунзе, 1986. С. 184
85. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **31**, 2425 (1986)
86. Е.В.Архипова, М.Г.Зуев, Л.А.Переляева, Л.В.Кристаллов. В кн. *Оксиды. Физико-химические свойства. (Тез. докл. V Всерос. научн. конф.)*. Екатеринбург, 2000. С. 50
87. М.Г.Зуев, Е.В.Архипова. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1186 (1999)
88. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **23**, 168 (1987)
89. М.Г.Зуев. В кн. *Химия твердого тела. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Т. 2. (Под ред. Г. П. Швейкина). Екатеринбург, 1996. С. 46
90. М.Г.Зуев, Л.В.Золотухина. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2185 (1990)
91. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **32**, 535 (1987)
92. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **23**, 2029 (1987)
93. М.Г.Зуев. В кн. *Химия твердого тела. Новые неорганические материалы и их физико-химические свойства. Т. 1*. (Под ред. Г.П.Швейкина). Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1997. С. 77
94. M.G.Zuev, A.A.Fotiev. In *International Conference on Coordination Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Nanjing, 1987. E2 799
95. С.В.Смирнов, М.Г.Зуев, В.А.Переляев. *Магнитная восприимчивость танталатов-ванадатов ряда редкоземельных элементов*. Свердловск, 1987; деп. в НИИТЭХИМ, Черкассы, № 1219-хп87
96. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **24**, 695 (1988)
97. А.Г.Малых, М.Г.Зуев, Н.П.Ефрюшина, В.П.Доценко, Ф.А.Рождественский, Г.Г.Касимов. В кн. *Термический анализ и фазовые равновесия. (Межвузовский сб.)*. ПГУ, Пермь, 1988. С. 98
98. М.Г.Зуев. В кн. *Химия твердого тела. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Т. 1. (Под ред. Г.П.Швейкина), Екатеринбург, 1996. С. 95
99. А.М.Сыч, А.М.Голуб. *Успехи химии*, **46**, 417 (1977)
100. П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Координац. химия*, **12**, 1299 (1986)2
101. М.Г.Зуев, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1540 (1991)
102. L.Pettersson, B.Hedman, A.-M.Nenner, I.Andersson. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **39**, 499 (1985)
103. O.W.Howarth, J.R.Hunt. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1388 (1979)
104. Р. Н. Плетнев. Дис. д-ра хим. наук. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1980
105. В.М.Мастихин, О.Б.Лапина, И.Л.Мудраковский. *Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе*. Наука СО РАН, Новосибирск, 1992
106. Р.Н.Плетнев, В.А.Губанов, А.А.Фотиев. *ЯМР в оксидных соединениях ванадия*. Наука, Москва, 1979
107. С.П.Габуда, Р.Н.Плетнев. *Применение ЯМР в химии твердого тела*. Изд-во "Екатеринбург", Екатеринбург, 1996
108. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2417 (1988)
109. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев, Л.С.Леонтьева, Г.Г.Касимов. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2976 (1988)
110. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **24**, 2044 (1988)
111. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **34**, 738 (1989)
112. М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2355 (1989)
113. М.Г.Зуев. В кн. *Химия твердого тела. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Т. 2. (Под ред. Г.П.Швейкина). Екатеринбург, 1996. С. 45
114. М.Г.Зуев, И.А.Дмитриев, Е.В.Архипова. В кн. *Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Сыктывкар, 1997. С. 20
115. А.Г.Ясников, М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2927 (1990)
116. Е.В.Архипова, М.Г.Зуев, С.А.Беккер. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1561 (1999)
117. А.Г.Малых, М.Г.Зуев, А.А.Фотиев, В.П.Доценко, Н.П.Ефрюшина. В кн. *Химия твердого тела. (Межвузовский сб.)*. (Под ред. Ю. В. Егорова), УПИ, Свердловск, 1988. С. 20
118. А.Г.Малых, В.П.Доценко, Н.П.Ефрюшина, М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 809 (1990)
119. М.Г.Зуев. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1229 (1998)
120. В.П.Доценко, М.Г.Зуев, А.Г.Малых, Р.Н.Плетнев, Н.П.Ефрюшина, В.С.Старцев, Г.А.Доронина. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2153 (1991)
121. S.Schramm, E.Oldfield. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 980 (1982)
122. А.Г.Малых, М.Г.Зуев. *Журн. неорг. химии*, **37**, 891 (1992)
123. А.Г.Малых, М.Г.Зуев, В.П.Доценко, Н.П.Ефрюшина. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2340 (1992)
124. М.Г.Зуев, В.П.Доценко, Н.П.Ефрюшина. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2097 (1992)
125. А.Г.Малых, М.Г.Зуев, А.А.Фотиев, В.П.Доценко, Н.П.Ефрюшина. *Журн. неорг. химии*, **35**, 3168 (1990)
126. В.П.Доценко, М.Г.Зуев, Н.П.Ефрюшина. *Неорг. материалы*, **29**, 1541 (1993)
127. Л.З.Гохман, Б.Ф.Джуринский, В.А.Крутько, М.Г.Комова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1589 (1996)
128. М.Г.Зуев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 512 (1994)
129. М.Г.Зуев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1573 (1995)
130. М.Г.Зуев. В кн. *Химия, технология и применение ванадиевых соединений. (Тез. докл. VII Всерос. совещ.)*. Чусовой, 1996. С. 92
131. А.В.Волошин, Ю.П.Меншиков, Я.А.Пахомовский. *Зап. Всесоюз. минер. о-ва*, **110**, 338 (1981)
132. A.Burdese, M.L.Borlera. *Ric. Sci Rend., Ser. A*, **7**, 454 (1967); *Chem. Abstr.*, **63**, 3711h (1965)
133. *Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47*. International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1997. Card No. 41-347
134. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
135. М.Г.Зуев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **49**, 998 (1988)
136. М.Г.Зуев, Л.А.Переляева. В кн. *Химия твердого тела. (Межвузовский сб.)*. (Под ред. Ю.В.Егорова). УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 1993. С. 40
137. М.Г.Зуев, Л.А.Переляева. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2136 (1991)
138. К.Накамото. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991

139. Л.В.Кристаллов, М.Я.Ходос, Л.А.Переляева. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2358 (1989)
140. Н. В. Гундобин. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1974
141. Ф.А.Рождественский, М.Г.Зуев, А.А.Фотиев. *Танталаты трехвалентных металлов*. Наука, Москва, 1986
142. E.J.Baran, M.E.Escobar, L.L.Fournier, R.R.Filgueira. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 193 (1981)
143. К.И.Петров, М.Э.Полозникова, Х.Т.Шарипов, В.В.Фомичев. *Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов*. ФАН, Ташкент, 1990
144. Н.В.Гундобин, К.И.Петров, С.С.Плоткин. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2973 (1977)
145. Н.В.Гундобин, К.И.Петров, В.В.Кравченко, С.С.Плоткин, Б.Н.Борисов. *Журн. неорг. химии*, **19**, 894 (1974)
146. E.J.Baran, P.J.Aumonino. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383**, 220 (1971)
147. A.Chaves, S.P.S.Porto. *Solid State Commun.*, **10**, 1075 (1972)
148. A.Muck, O.Smrckova, B.Hajek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 1176 (1982)
149. L.A.Vostricova, K.G.Ione, V.M.Mastikhin, A.V.Petrova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **26**, 291 (1984)
150. J.P.Lapershes, P.Tarte. *Spectrochim. Acta*, **22**, 1201 (1966)
151. Ю.Н.Ильин, Ю.М.Головин. В кн. *Химия и технология неорганических соединений бора*. (Тез. докл. VI Всесоюз. совещ.). Рига, 1987. С. 80
152. V.P.Dotsenko, N.P.Efryushina, M.G.Zuev. *Phys. Status Solidi A*, **144**, K 103 (1994)
153. V.P.Dotsenko, N.P.Efryushina, M.G.Zuev. *Mater. Chem. Phys.*, **38**, 363 (1994)
154. В.П.Доценко, М.Г.Зуев, С.В.Ермакова, Е.З.Сейфулина. *Журн. физ. химии*, **63**, 2106 (1989)

PHASE RELATIONS IN TERNARY OXIDE SYSTEMS OF III AND VB GROUP ELEMENTS IN THE SUBSOLIDUS REGION. TERNARY OXIDE COMPOUNDS

M.G.Zuev

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274-4495*

Phase relations in the subsolidus region are considered for 54 ternary systems including $M_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$, Y_2O_3 (La_2O_3 , Sc_2O_3)- $Nb_2O_5-Ta_2O_5$, $M_2O_3-B_2O_3-R_2O_5$, $M_2O_3-Ga_2O_3-R_2O_5$, $Al_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$, where M is a rare-earth element and R = Ta, Nb. Criteria for the formation of ternary oxide systems (size of cations and the ratio of the radii of ions forming the anionic part of compounds) are found. Crystal-chemical characteristics of MR_2VO_9 , $LaRB_2O_7$, La_4VBO_{10} , Ln_7VBO_{17} ($Ln = La, Pr, Nd$), and $La_3Ga_{5.5}R_{0.5}O_{14}$ are presented. The vibrational spectra of polycrystals of ternary oxide compounds and solid solutions based on them are described in detail.

Bibliography — 154 references.

Received 28th December 1999