

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 = РЗЭ, 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), $La_3Ga_{5.5}R_{0.5}O_{14}$, 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 = РЗЭ)	604
III. Фазовые соотношения в системах M_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 (M = РЗЭ) 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) · 10³ кг · 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 (РЗЭ) — кристаллы, эффективно поглощающие рентгеновское излучение с энергией квантов 10–150 кэВ, которое широко используется в медицине. Сложные танталсодержащие оксиды РЗЭ 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 = РЗЭ, 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 (фонах), 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 = РЗЭ)

На рис. 1[‡] представлены фазовые соотношения в танталсодержащих 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

будем называть их ванадотанталаты). 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 Ванадотанталаты 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 ($M = La, Y, Pr, Nd, Sm, Eu$) 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 ванадотанталатов 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 ванадотанталатов 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 лютерию. Очевидно, что в случае ванадотанталатов 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

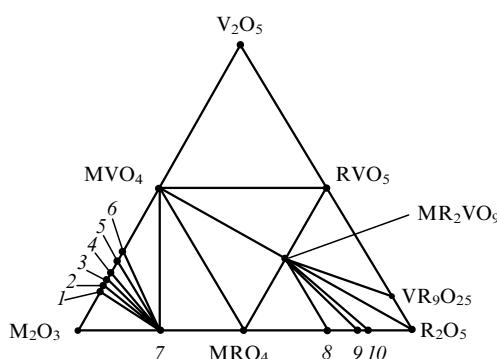


Рис. 1. Фазовые соотношения в системах $M_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$ (M = РЗЭ, R = Ta, Nb). 1 — $M_{12}V_2O_{23}$ (M = Pr, Nd), 2 — M_5VO_{10} (M = Y, Sm, Eu, Er), 3 — $M_{1.62}V_{0.38}O_{3.38}$ (M = La, Nd, Eu, Gd, Tb), 4 — $M_8V_2O_{17}$ (M = Y, La, Ce — Eu, Dy — Yb), 5 — M_3VO_7 (M = La, Nd, Eu), 6 — $La_{1.42}V_{0.58}O_{3.58}$, 7 — M_3RO_7 (R = Ta, M ≠ Ce; R = Nb, M ≠ Sc, Ce), 8 — MR_3O_9 (R = Ta, M ≠ Sc; R = Nb, M = La — Sm), 9 — MR_5O_{14} (R = Ta, M = La, Ce; R = Nb, M = La — Nd, Er), 10 — MR_7O_{19} (R = Ta, M ≠ Sc, Yb, Lu; R = Nb, M = La, Ce).

† Фазовый состав двойных систем ограничения — $M_2O_3-R_2O_5$ (M = B, Al, La, Y, Sc, Ln; R = Ta, Nb, V), $M_2O_3-B_2O_3$ (M = La, Y, Sc, Ln), $La_2O_3-Ga_2O_3$, $V_2O_5-R_2O_5$ (R = 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.

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, нефелоаукситический 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 $4f$ -орбиталей в основных состояниях благодаря спин-орбитальному взаимодействию. Это влияет на вклад f -орбиталей в образовании химических связей и, по-видимому, на форму координационных полизидров 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 полизидров, 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 магнитным углом (ВМУ). Спектр состоял из одной линии. Вращение образца под магнитным 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 ^{51}V 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 $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$.

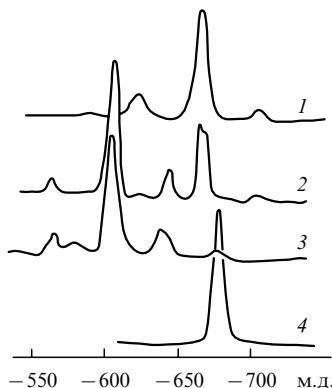


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{51}V соединений YTa_2VO_9 (1), YNb_2VO_9 (2), ScNb_2VO_9 (3), $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (4).

III. Фазовые соотношения в системах $\text{M}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{РЗЭ}$) 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 танталсодержащих 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 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) 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 полизидров 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 $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$, изоструктурны, а структура соединений с $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ другая. Указанное поведение, по-видимому, обусловлено величиной ионного радиуса Ln^{3+} и долей ковалентности связи $\text{Ln} - \text{O}$. Следует отметить, что структура соединений подгруппы церия и иттрия различна. Тип координационного полизида решетки ванадатониобатов определен с помощью спектроскопии ЯМР (см. рис. 2, кривые 2, 3).⁸³ В поликристаллах YNb_2VO_9 ион V^{5+} занимает две незквивалентные 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 ^{51}V 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 ($\text{Ln} = \text{PZЭ}$) 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

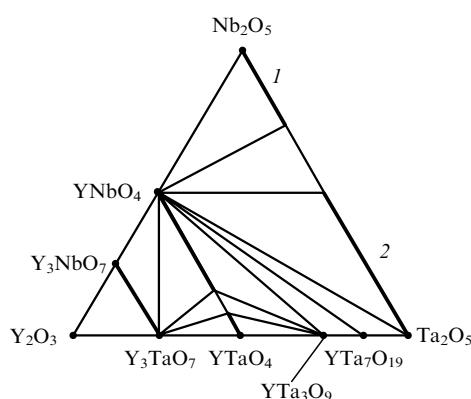


Рис. 3. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$.
1 — $\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$, 2 — $\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$.

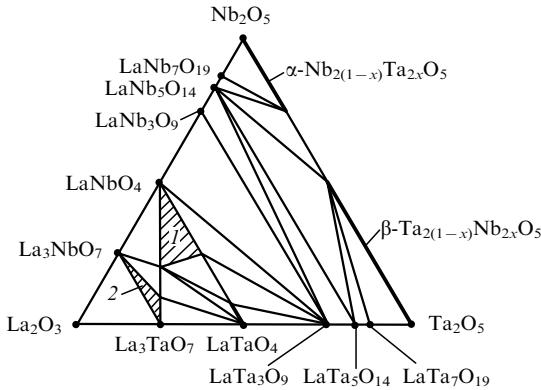


Рис. 4. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Триховкой выделены области существования твердых растворов на основе LaNbO_4 (1) и La_3NbO_7 (2).

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.

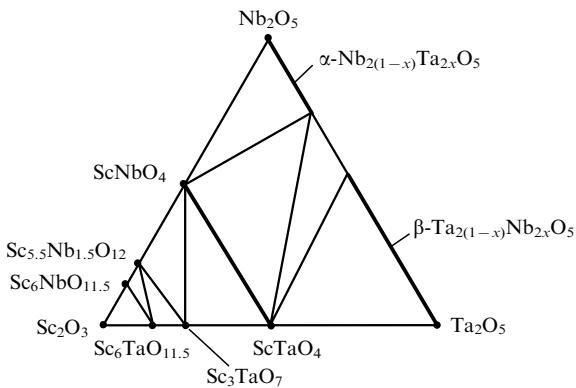


Рис. 5. Фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$.

IV. Фазовые соотношения в системах, содержащих B , 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, a, b 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).

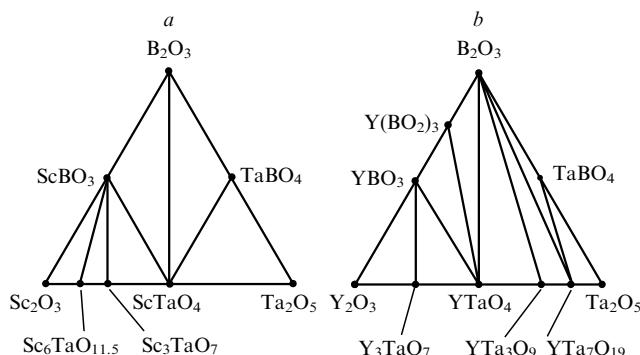


Рис. 6. Фазовые соотношения в системах Sc_2O_3 – B_2O_3 – Ta_2O_5 (a) и Y_2O_3 – B_2O_3 – Ta_2O_5 (b).

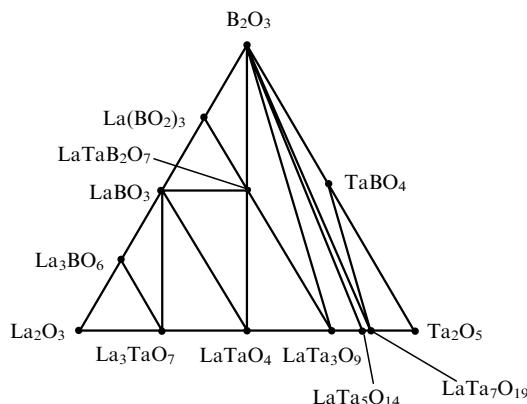


Рис. 7. Фазовые соотношения в системе La_2O_3 – B_2O_3 – Ta_2O_5 .



В системах M_2O_3 – B_2O_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 боратотанталат 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 нм³, 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 боратотанталата LaTaB_2O_7 .

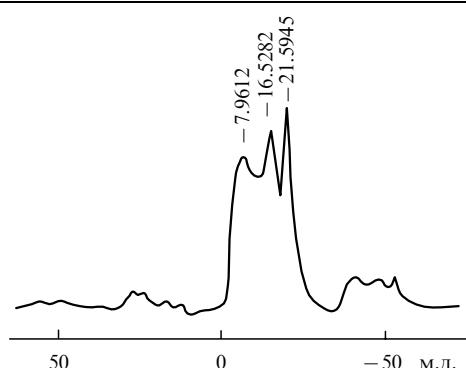


Рис. 8. Спектр ЯМР ^{11}B боратотанталата LaTaB_2O_7 .

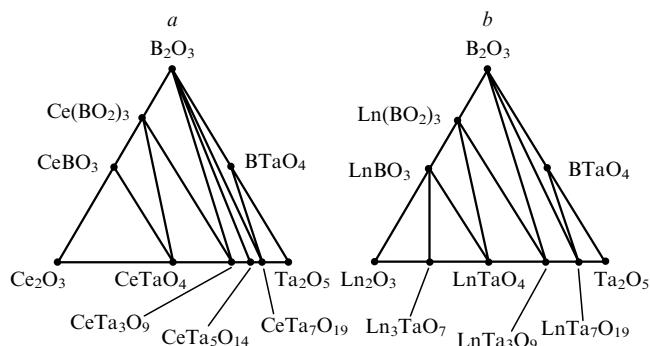


Рис. 9. Фазовые соотношения в системах Ce_2O_3 – B_2O_3 – Ta_2O_5 (a) и Ln_2O_3 – B_2O_3 – Ta_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) (b).

талата LaTaB_2O_7 (относительно водного раствора H_3BO_3 , вращение под магнитным углом). Спектр представляет собой суперпозицию двух компонент: дублета (-7.96 и -21.59 м.д.) и узкого центрального пика (-16.53 м.д.). Отнесение было 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 M_2O_3 – B_2O_3 – Ta_2O_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 M_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_5 .^{83, 118, 119} Эти системы, где $\text{M} = \text{РЗЭ}$, во многом схожи с аналогичными танталосодержащими тройными системами. Равновесие в них устанавливается также в течение ~ 200 ч.⁹ В системах Sc_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_5 и Y_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_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 La_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_5 .^{117, 119} В ней образуется тройное соединение LaNbB_2O_7 , которое находится в равновесии с LaNbO_4 , LaNb_3O_9 , LaBO_3 , $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ и B_2O_3 . Боратониобат LaNbB_2O_7 изоструктурен боратотанталату 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

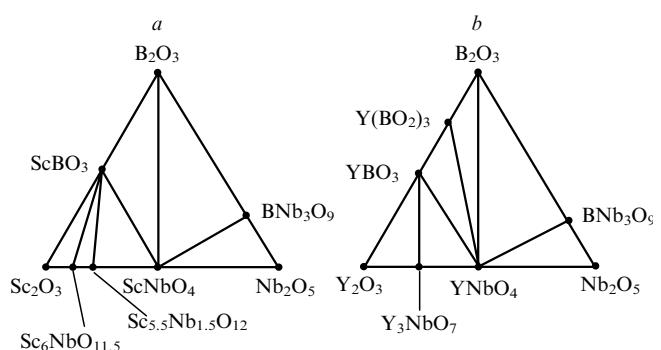
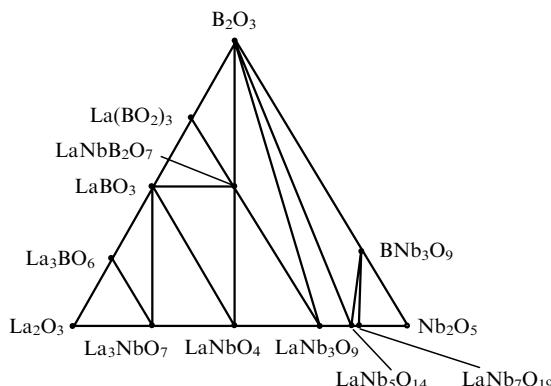
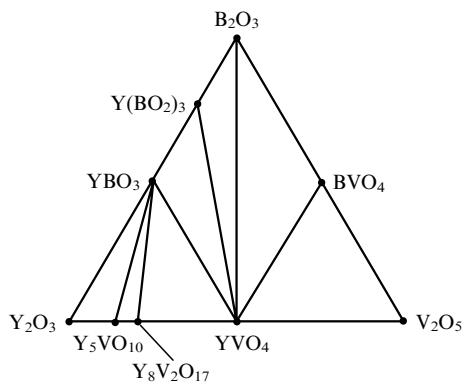


Рис. 10. Фазовые соотношения в системах Sc_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_5 (a) и Y_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_5 (b).

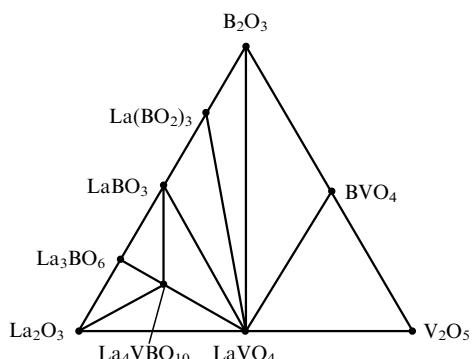
Рис. 11. Фазовые соотношения в системе La_2O_3 – B_2O_3 – Nb_2O_5 .Рис. 12. Фазовые соотношения в системе Y_2O_3 – B_2O_3 – V_2O_5 .

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 nm^3 .

Системы M_2O_3 – B_2O_3 – V_2O_5 . В этих системах равновесие устанавливается в течение более чем 800 ч,⁹ т.е. существенно дольше, чем в системах M_2O_3 – B_2O_3 – R_2O_5 ($\text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$).

Рис. 12 иллюстрирует фазовые соотношения в системе Y_2O_3 – B_2O_3 – V_2O_5 в субсолидусной области до 1000°C. Тройных соединений в ней не обнаружено.¹²⁴

На рис. 13 представлены фазовые соотношения в системе La_2O_3 – B_2O_3 – V_2O_5 в субсолидусной области до 900°C.¹²⁵ Установлено, что ортovanадат лантана находится в равновесии со всеми соединениями двойных систем La_2O_3 – B_2O_3 и B_2O_3 – V_2O_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 La_2O_3 – B_2O_3 – V_2O_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 , nm^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.

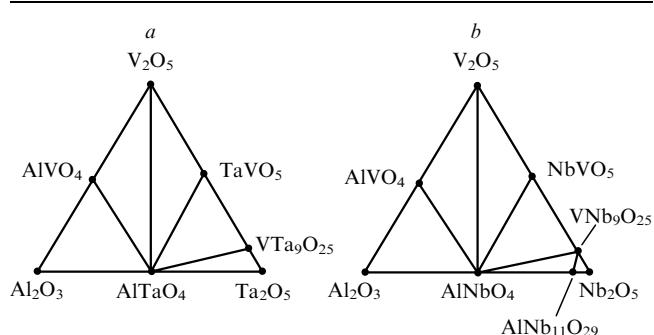
На рис. 2 (кривая 4) представлен спектр ЯМР ^{51}V поликристаллов $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$. Спектр представляет собой одиночную линию с $\delta_{\text{iso}} = -674$ м.д. Величина квадрупольной поправки свидетельствует, что ванадий находится в почти правильном тетраэдрическом окружении.¹²⁶ Как и в 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 Al_2O_3 – V_2O_5 – R_2O_5 . На рис. 14,а представлены фазовые соотношения в системе Al_2O_3 – V_2O_5 – Ta_2O_5 в субсолидусной области до 1350°C, а на рис. 14,б — фазовые соотношения в системе Al_2O_3 – V_2O_5 – Nb_2O_5 в субсолидусной области до 1100°C. Время достижения равновесия в них такое же, как в случае M_2O_3 – V_2O_5 – R_2O_5 ($\text{M} = \text{РЗЭ}, \text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$). В этих системах тройных соединений не обнаружено.^{9, 128–130}

Установлено, что в сечении AlTaO_4 – V_2O_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 Al_2O_3 – V_2O_5 – Ta_2O_5 (а) и Al_2O_3 – V_2O_5 – Nb_2O_5 (б).

этого сечения (кроме указанной) на дифрактограммах свежеприготовленных 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 $5.903 \cdot 10^3$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ 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 MNb_2VO_9 находятся в равновесии преимущественно с соединениями, имеющими структурный тип фергусонита, перовскита, циркона, вольфрамита (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, вольфрамита (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_9O_{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 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 ($\text{R} = \text{Ta, Nb, V, B}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$).

Твердые растворы в системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$ существуют с соединениями типа фергусонита, пирохлора, перовскита, с $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{R}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Ta, Nb}$), 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 ниobia, 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 ионов¹³⁴ 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 $\text{M} = \text{La}$ — LaTa_2O_7 и LaNb_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 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ ($\text{M} = \text{Sc, Y, La–Lu}$), 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 .

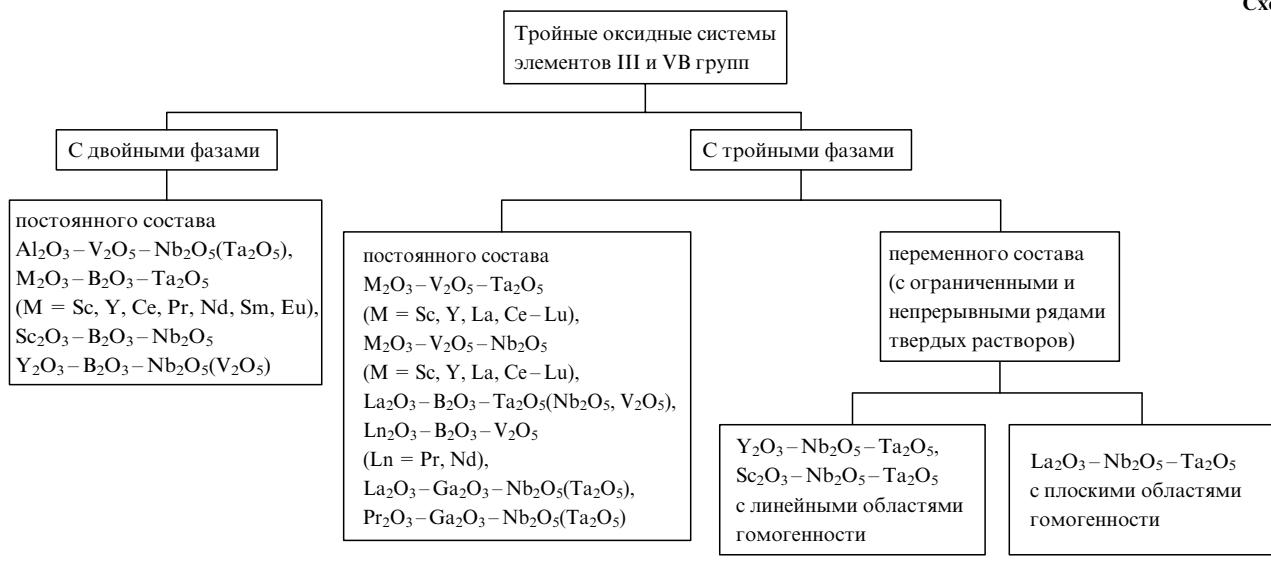
Итак, размерным критерием образования тройных соединений в оксидных системах будет выполнение двух условий: 1) радиус катиона должен быть больше 0.0535 нм; 2) отношение радиусов ионов, образующих анионную часть, должно быть больше 0.2, но меньше 1. Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что при отношении 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 $r_1/r_2 = 0.55–0.74$ (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
MR_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 Ln_2O_3 – Nb_2O_5 – Ta_2O_5 и $\text{Ln}'_2\text{O}_3$ – Nb_2O_5 – Ta_2O_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 $\text{LaTa}_2\text{B}_2\text{O}_7$ обнаружены треугольники 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 M — элементы подгруппы церия, в области 430 – 437 cm^{-1} наблюдаются узкие интенсивные полосы, остальные полосы в спектре широкие и имеют среднюю интенсивность. Положение полос в области 600 – 900 cm^{-1} зависит от природы иона M^{3+} : происходит сдвиг частот колебаний в длинноволновую область спектра при уменьшении ионных радиусов в ряду $\text{Ce} \rightarrow \text{Eu}$ (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 M — элементы подгруппы иттрия, зависит от природы металла и меняется немонотонно (рис. 16).⁸⁸

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

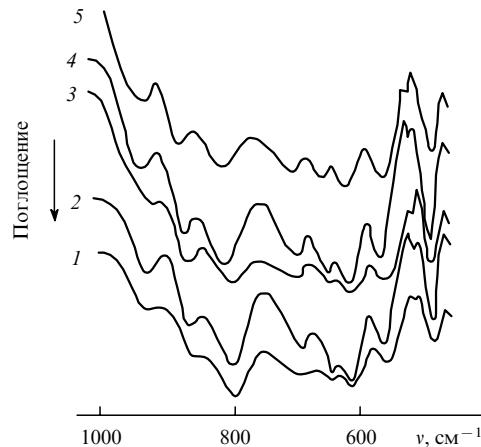


Рис. 15. ИК-спектры MTa_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Ce}$ (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5).

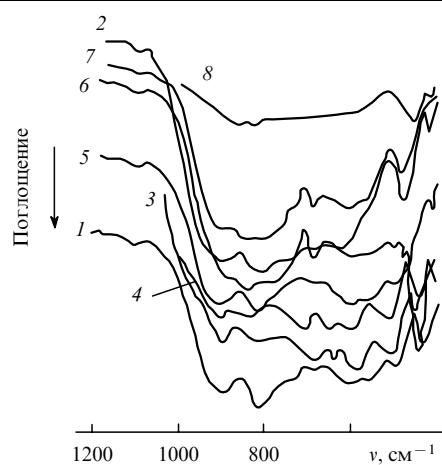


Рис. 16. ИК-спектры MTa_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Gd}$ (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7), Lu (8).

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 cm^{-1} , вероятно, можно отнести

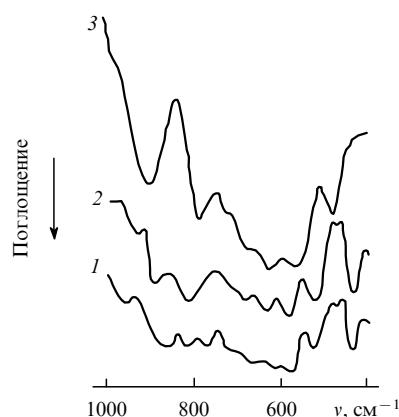


Рис. 17. ИК-спектры LaTa_2VO_9 (1), $\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ (2) и ScTa_2VO_9 (3).

к колебаниям тетраэдров VO_4 v_1 , v_3 , v_4 и v_2 соответственно, а полосы в областях 910–930, 580–710 и 430–455 cm^{-1} — к колебаниям октаэдров TaO_6 v_1 , v_3 и v_5 соответственно. Для спектров комбинационного рассеяния LaTa_2VO_9 и TbTa_2VO_9 записаны только наиболее интенсивные линии.¹⁷ 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.

Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb, Lu}$, в области $780 - 1000 \text{ см}^{-1}$ похожи (рис. 18–20): в них наблюдаются интенсивная линия в области $855 - 900 \text{ см}^{-1}$ и две линии около $780 - 835 \text{ см}^{-1}$. Различия в спектрах соединений, содержащих элементы подгруппы 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 $910, 930, 940(\text{пл.}), 985, 1000$ 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 $340 - 455 \text{ см}^{-1}$. 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 EuTa_2O_9 и LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$).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 ($730 - 900 \text{ см}^{-1}$, 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 $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) наблюдается довольно большое число максимумов (см. табл. 8), что, возможно, обусловлено

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

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

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

Sm		Eu		Gd		Tb		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1080	
—	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	—	
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	—	—	—	
336	345	322	—	322	—	—	—	
312	315	306	310	—	305	—	—	
—	—	288	—	264	260	—	—	
—	250	264	245	—	—	—	—	
215, 160, 130, 110, 75	—	210, 150	—	—	—	—	—	

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

Dy		Ho		Er		Tm		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1010	
—	—	—	—	—	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	
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	—	—	—	—	
310	275	308	—	276	—	280	250	$\nu(M-O)$
260	255	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 ($M = Yb, Lu, Sc, Y$).

Yb		Lu		Sc (ИК)		Y		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	1090	—	—	—	—	—	—	
—	1050	—	—	—	—	1045	—	
—	—	—	1020	—	—	1025	—	
—	—	—	1010	—	—	—	—	
—	—	—	—	990(пл)	—	—	—	
—	—	—	—	—	960(пл)	—	—	
—	—	—	930	910	—	910	—	
895	—	890	—	—	895	895	—	
—	900	—	890	—	—	885	—	
838	—	—	—	—	840	—	—	Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	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	—	
600	—	—	625	—	590	610	—	
560(пл)	—	—	—	574	535	—	—	
479	—	—	—	490	490	—	—	
480	—	455	—	—	485	—	—	Деформационные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	450	—	—	430	450	—	—	
—	—	415	—	—	420	—	—	
385	—	370	—	—	375	—	—	
—	360	—	350	—	—	—	—	
—	—	315	296	—	—	—	—	
—	—	265	268	—	275	—	—	
255	—	255	—	—	255	—	—	$\nu(M-O)$
—	—	230	—	—	245	—	—	
—	—	—	—	—	230	—	—	
215, 175	—	210, 170, 150, 100, 65	—	—	200, 175, 95, 90, 75	—	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6

лено колебаниями связанных через один атом кислорода групп VO_4 .

Для близких по структуре к YTa_2VO_9 танталатов MTa_7O_{19} ($M = La, Ce$) 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 $Ta-O$ и $Ta-O-Ta$), а также к удлинению связей в октаэдрах, которое сопровождается понижением частот колебаний концевых связей $Ta-O$.

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 ортovanадатов 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 .

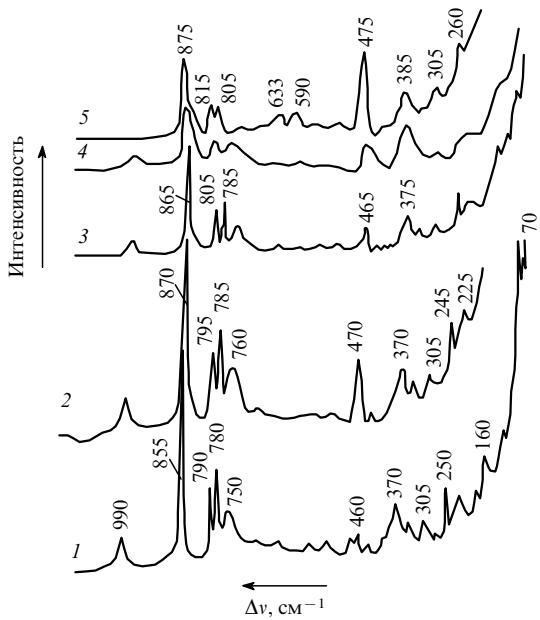


Рис. 18. Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = Pr$ (1), Nd (2), Sm (3), Eu (4), Gd (5).

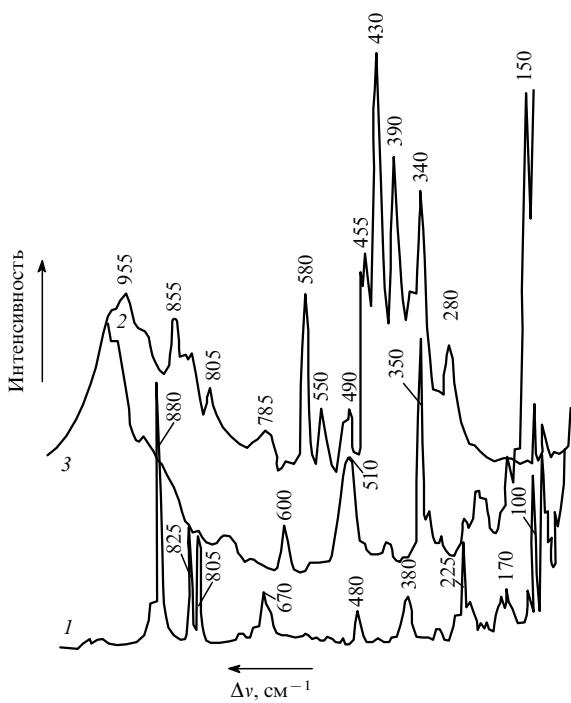


Рис. 19. Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = Dy$ (1), Ho (2), Er (3).

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 v_1 , v_3 , v_4 и v_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

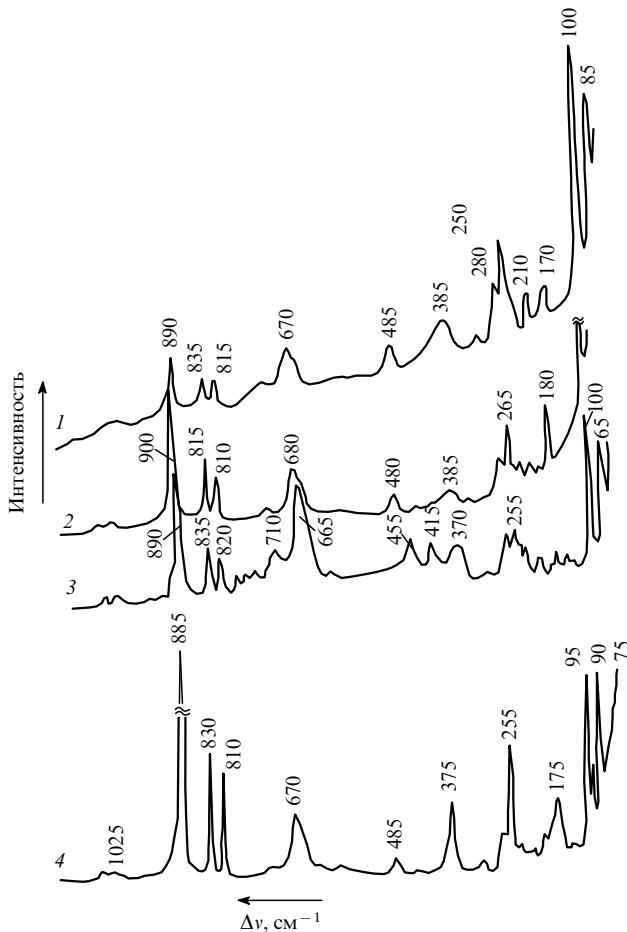


Рис. 20. Спектры КР соединений MTa_2VO_9 , где $M = Tm$ (1), Yb (2), Lu (3) и спектр КР ванадатотанталата YTa_2VO_9 (4).

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 полизидров, 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 ($M = La, Ce, Pr, Nd$).

La		Ce (ИК)		Pr		Nd		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	—	—	—	1070	
—	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	—	—	—	—	—	
—	—	510	510	—	—	508	—	
495	—	—	—	—	—	—	—	
—	470	—	—	480	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	450	450	—	—	450	—	
430	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	420	420	—	—	420	—	
370	—	—	370	—	—	—	—	
—	365	365	—	—	360	—	—	
340	—	—	—	—	—	310	—	
—	280	276	—	—	286	—	—	$\nu(M-O)$
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 ($M = Sm, Eu, Gd, Tb$).

Sm		Eu (ИК)		Gd		Tb		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	990	—	—	—	—	—	1000	
—	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	
620	620	590	—	610	—	—	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	ИК	КР	
—	—	—	—	290	—	290	—	$\nu(M-O)$
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 ($M = \text{Dy, Ho, Er, Tm}$).

Dy		Ho		Er		Tm (ИК)		Отнесение
ИК	КР	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	—	—	Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	—	590	—	595	—	—	
—	—	—	—	—	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	—	—	—	$\nu(M-O)$
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 $M = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$, причем для NdNb_2VO_9 записаны только наиболее интенсивные линии. В спектрах ванадатониобатов лантанта, 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 5F_5 иона голмия. Благодаря резонанс-

ным эффектам — рассеянию света лазера вблизи состояния $^4F_{9/2}$ 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 $\text{Nb}-\text{O}$ с участием связей $M-\text{O}$.

Для эмпирического отнесения некоторых частот в колебательных спектрах $MNb_2\text{VO}_9$ 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 YTa_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 = Yb, Lu, Sc, Y).

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

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 YTa_2VO_9 имеют разную структуру. В то же время YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 имеют одинаковый по симметрии тип полиэдров, сформированных ниобием.

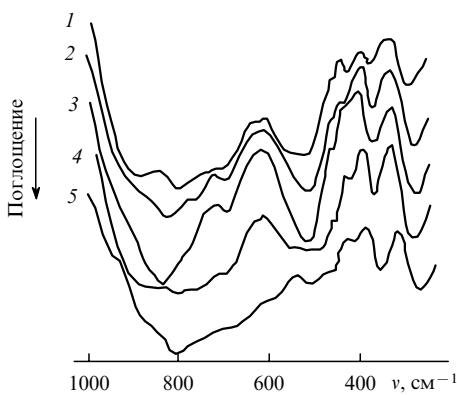


Рис. 21. ИК-спектры MNb_2VO_9 , где M = Ce (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5).

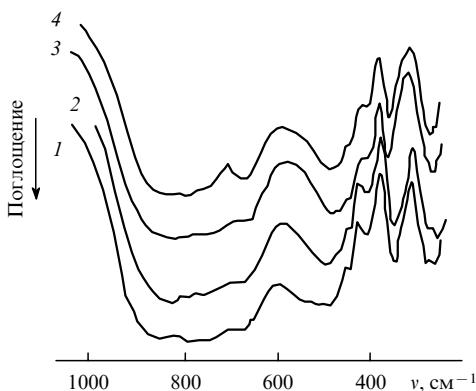


Рис. 22. ИК-спектры MNb_2VO_9 , где M = Gd (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4).

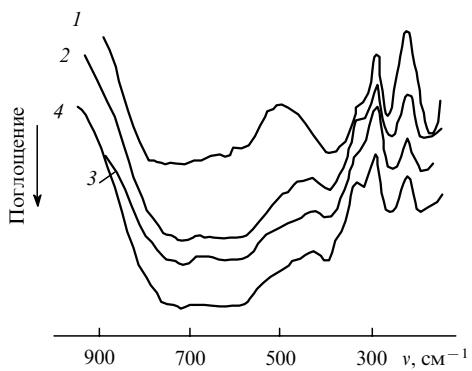


Рис. 23. ИК-спектры MNb_2VO_9 , где M = Er (1), Tm (2), Yb (3), Lu (4).

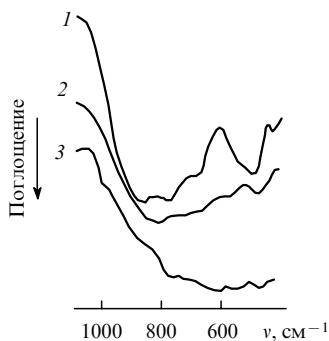


Рис. 24. ИК-спектры MNb_2VO_9 , где M = La (1), Y (2), Sc (3).

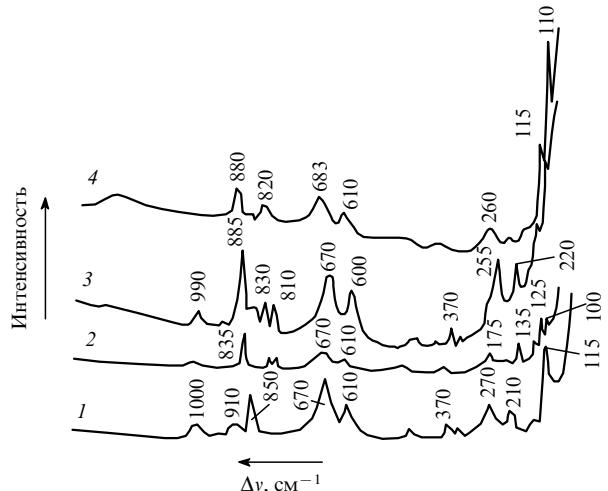


Рис. 25. Спектры КР соединений MNb_2VO_9 , где M = La (1), Pr (2), Sm (3), Gd (4).

ИК-спектры и спектры КР ванадатониобата MNb_2VO_9 , где M = 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 ушириено. Это указывает на то, что атомы решетки занимают

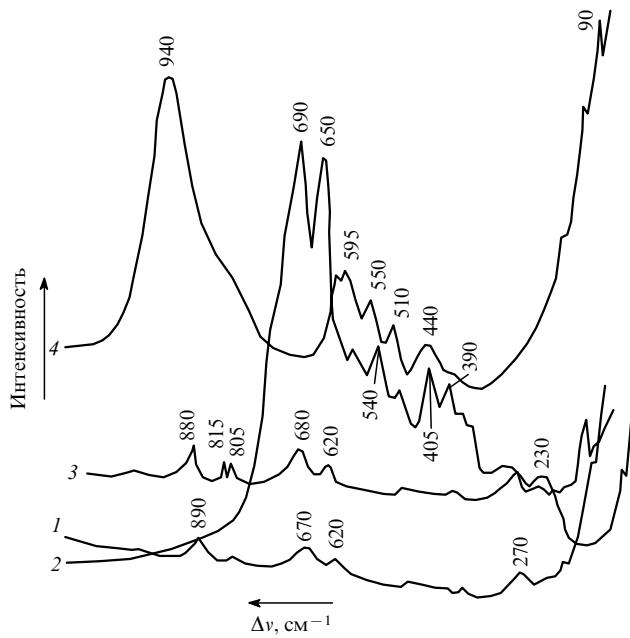


Рис. 26. Спектры КР соединений $M\text{Nb}_2\text{VO}_9$, где $M = \text{Tb}$ (1), Ho (2), Dy (3), Er (4).

неэквивалентные кристаллографические позиции, формируя несколько типов одних и тех же полизэдов, отличающихся друг от друга по симметрии. В кристаллах MTa_2VO_9 линии в спектрах КР менее уширенены, 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 ортovanадатов 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 линии, 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 простириания 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 .

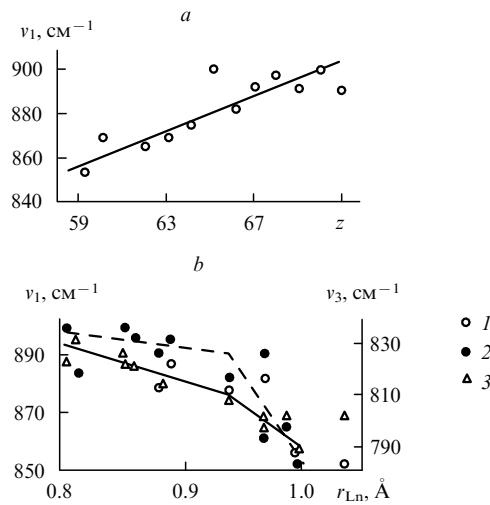


Рис. 27. Зависимость частот ν_1 и ν_3 колебаний тетраэдров VO_4 от атомного номера в LnTa_2VO_9 (а) и радиуса иона Ln^{3+} в LnTa_2VO_9 (1, 2) и LnNb_2VO_9 (3) (б). Экспериментальные точки относятся к частотам ν_1 (1, 3) и ν_3 (2), расчетные кривые проведены для частот ν_1 (сплошная) и ν_3 (пунктир).

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 cm^{-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 cm^{-1} (см.¹⁴¹). Наряду с этим, колебания связей В–О находятся в области до 1400 cm^{-1} (см.¹⁴⁹). Таким образом, частоты 1170–1412 cm^{-1} в кристаллах со смешанными анионами, по-видимому, соответствуют колебаниям связей В–О в BO_3 . Полосы в области 155–1100 cm^{-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 cm^{-1} (неплоское вырожденное деформационное колебание). Понижение симметрии бора в случае LaBO_3 или L-модификации SmBO_3 приводит к появлению частоты 940 cm^{-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 РЭ, позволяет предполагать, что частоты 600–830 cm^{-1} включают помимо деформационных колебаний групп BO_3 валентные колебания полизэдов TaO_n , а частоты 200–500 cm^{-1} могут быть обусловлены различными деформационными модами О–В–О и О–Ta–О. В спектре КР боратотанталата LaTaB_2O_7 доминирует линия с $\nu = 370 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 28,а). Наличие интенсивной линии в спектре КР в области 370–430 cm^{-1} характерно для танталатов РЭ и связано с деформационным колебанием О–Ta–О.

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
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
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
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	—	—	—	—	—
—	—	—	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,б), а также появляется ряд новых частот (см. табл. 13). Это означает, что замещение ионов лантана ионами самария приводит к искажению полизэдров 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 $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_{4x}\text{VBO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$). Согласно данным ЯМР 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,а) исчезают некоторые частоты и появляются новые.

Полосы в областях 480–486 см^{-1} можно отнести к колебаниям тетраэдров VO_4 v_4 , а в областях 1275–1280, 941–945, 715–748 и 592–621 см^{-1} — к колебаниям треугольников BO_3 v_3 , v_1 , v_2 и v_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,б) 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 $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_{4x}\text{VBO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Sm}$).

x	Отнесение				x	Отнесение				
	0	0.01(Eu)	0.05(Eu)	0.05(Sm)		0	0.01(Eu)	0.05(Eu)	0.05(Sm)	0.01(Sm) ^a
0	—	—	—	—	175	Трансляции	—	—	—	850
—	—	—	—	—	275, 395	и вращения VO_4	865	864	860	—
—	—	—	425	—		$v(\text{L}-\text{O})$,	890	885	885	—
445	440	440	445	—		$v(\text{O}-\text{B}-\text{O})$	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	—			1000	1000	1000	—
613	612	612	612	—		$v_4(\text{BO}_3)$	1025	1025	1025	1025
715	718	715	717	—			1080	1080	1080	1080
748	746	740	745	—		$v_2(\text{BO}_3)$	1120	1120	1120	1120
—	—	—	760	—			1135	1135	1135	1135
780	775	775	775	—			1145	1145	1145	1145
800	795	800	795	—		Валентные	1180	1180	1180	1180
832	830	828	829	830		колебания	1250	1242	1245	1245
						$\text{VO}_4, \text{V}-\text{O}-\text{V}$	1280	1275	1275	1276

^a Данные спектроскопии КР.

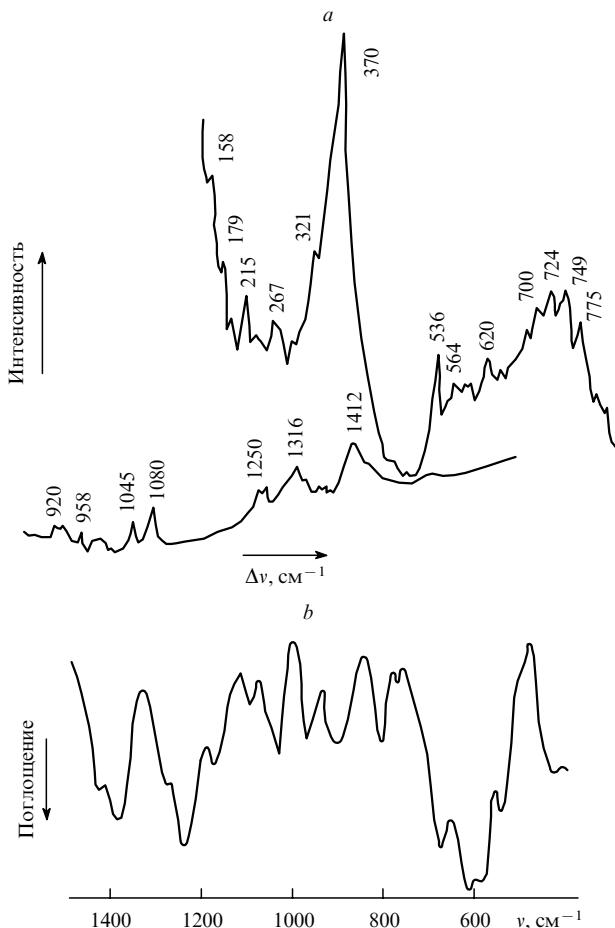


Рис. 28. Колебательные спектры LaTaB_2O_7 .
a — спектр КР, b — ИК-спектр.

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} .

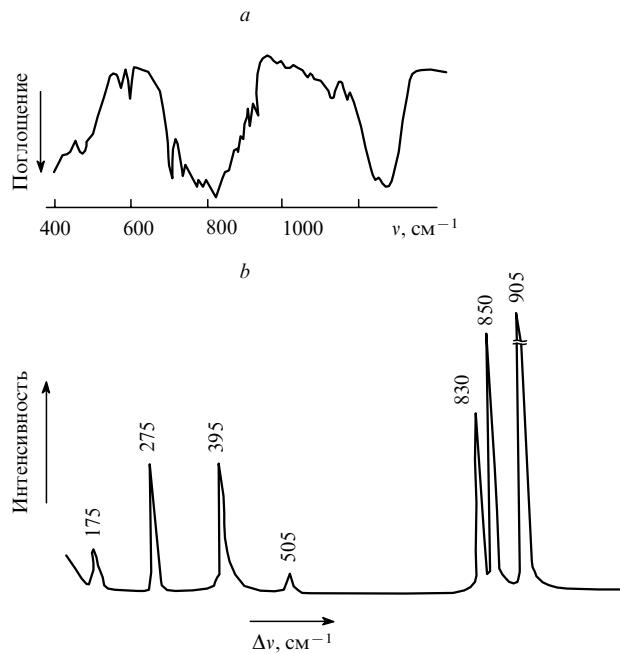


Рис. 29. ИК-спектр $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (a) и спектр КР $(\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01})_4\text{VBO}_{10}$ (b).

* * *

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 квазизализованных полизидров, 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-

ветвествующие 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 $\text{M}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{M}_2\text{O}_3-\text{M}'_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и т.д. Применение спектрометрических 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 имптирия)*. Екатеринбург, 1997; деп. в ВИНТИИ, Москва № 2868-В97
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.Chrétiens, D.Bodiot. *C. R. Hebd. Séances 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. B.Langenbach-Kuttner, J.Sturm, R.Gruhn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 33 (1987)
20. U.Schaffrath, R.Gruhn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 107 (1989)
21. B.Langenbach-Kuttner, J.Sturm, R.Gruhn. *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.Зинчук. *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.Gruhn. *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.Gruhn. *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.Gruhn. *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.Ходжабагян, Б.В.Миль. *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.Glaziou, 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. Р.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.Спиридовон, 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 I-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, Київ, 1965
73. O.Yamaguchi, Y.Mukaida, 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.Ефюшина, 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. *Координат. 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 ССР, 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.Ефюшина. 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.Ефюшина, 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.Ефюшина, 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.Ефюшина. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2340 (1992)
124. М.Г.Зуев, В.П.Доценко, Н.П.Ефюшина. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2097 (1992)
125. А.Г.Малых, М.Г.Зуев, А.А.Фотиев, В.П.Доценко, Н.П.Ефюшина. *Журн. неорг. химии*, **35**, 3168 (1990)
126. В.П.Доценко, М.Г.Зуев, Н.П.Ефюшина. *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.Менщиков, 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 I-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.Aymonino. *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