

линий средней и слабой интенсивности, не сопоставимых ни с известными модификациями пятиокси ниобия, ни с дискретными NbO_x -фазами (2).

По данным химического анализа образцы содержали большой избыток кислорода по отношению к двуокиси ниобия и количественно состав фазы описывался формулой $NbO_{2,325}$. Таким образом, согласно фазовым отношениям в системе $NbO_2 - Nb_2O_5$ (3) по составу эта фаза, вопреки рентгенографическим данным, должна была бы находиться в двух-фазном поле.

Изложенные факты привели к предположению, что полученная фаза в действительности является неупорядоченной нестехиометрической фазой со структурой типа рутила, а избыток ионов кислорода вызван наличием вакансий в катионной подрешетке. Результаты индексирования рентгенограммы и сравнение пикнометрически измеренной плотности с плотностью, вычисленной из рентгеновских данных, согласуются с этим предположением. В результате фаза $NbO_{2,325}$ может быть описана как структура вычитания на основе структуры двуокиси ниобия — $Nb_{0,86}O_2$.

Учитывая этот довольно неожиданный с точки зрения существующих представлений о фазовых отношениях в системе $Nb-O$ факт, была предпринята попытка осуществить прямой переход из структуры Nb_2O_5 в структуру типа рутила без изменения состава, варьируя соответствующим образом условия эксперимента. Изменялись как условия динамического нагружения — создание более жестких по параметрам P, T условий сжатия, так и материал контейнеров (Fe, Nb, SiO_2), в которые помещалась исходная пятиокись. При этом удалось получить ряд неупорядоченных нестехиометрических фаз с тетрагональной структурой типа рутила и, таким образом, реализовать практически непрерывный по составу переход из структуры пятивалентного ниобия в структуру, характерную в обычных условиях для двуокиси ниобия.

Анализ Nb_xO_2 -фаз на содержание кислорода проводился в основном методом доокисления образцов в атмосфере O_2 при $800-1100^\circ C$; воспроизводимость при определении величины x в Nb_xO_2 составляла $2-4 \cdot 10^{-3}$. Для двух образцов параллельно с определением содержания кислорода указанным способом был проведен анализ на содержание ниобия. В пределах точности определения ниобия результаты обоих анализов совпали. Для $Nb_{0,87}O_2$ и $Nb_{0,83}O_2$ анализ не проводился. Для оценки их состава были использованы рентгеновские данные.

Примечательно, что за исключением фаз $Nb_{0,86}O_2$ и $Nb_{0,99}O_2$ все остальные кристаллизуются в основном рутильном типе структуры. Параметры кристаллической решетки, рентгеновские и пикнометрически измеренные плотности Nb_xO_2 -фаз представлены в табл. 1, а их рентгенограммы — на рис. 1. Там же приведена рентгенограмма NbO_2 до и после воздействия ударных волн.

В согласии с предположением об образовании катионных вакансий плотность и объем элементарной ячейки уменьшаются с ростом их концентрации, а параметры решетки и отношение осей ячейки c/a обнаруживают линейную зависимость (рис. 2). Исключение составляет фаза

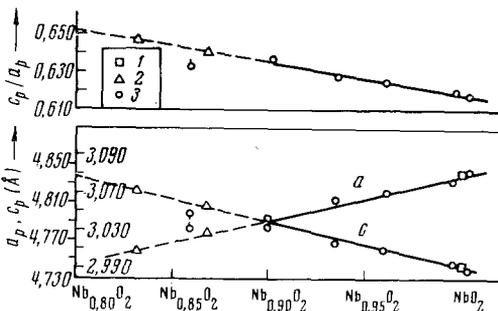


Рис. 2. Зависимость параметров решетки и отношения c/a Nb_xO_2 -фаз от концентрации катионных вакансий: 1 — данные (3) для стехиометрической двуокиси ниобия, 2 — фазы, оценка состава которых основана на рентгеновских данных (предполагается, что линейная зависимость сохраняется во всем интервале изменения концентрации вакансий), 3 — фазы, выделенные в чистом виде

состава $Nb_{0,86}O_2$, обладающая сверхструктурой и выпадающая из этой зависимости. Характерно, что отношение c/a для $Nb_{0,83}O_2$ достигает величины, свойственной идеальной структуре типа рутила — для рутила $c/a = 0,644$ (⁴). Кристаллическая структура NbO_2 может быть описана как деформированная структура типа рутила, в которой катионы ниобия координированы 6 ионами O^{2-} , образующими октаэдры. В идеальном рутильном структурном типе ионы металла располагаются эквидистантно

Т а б л и ц а 1

Рентгеновские данные для Nb_xO_2 -фаз*

Фаза	Сингония	Параметры кристаллической решетки, Å	Z	Плотность, г/см ³		$V = a^2c$ субъединицы типа рутила, Å ³
				рентг. ген.	пикно- метр.	
$NbO_{2,00}$	Тетрагональная (сверхструктура на основе структуры типа рутила)	$a = 2\sqrt{2} a_p = 13,706$; $c = 2c_p =$ $= 5,984$ ($a_p = 4,845$; $c_p =$ $= 2,992$; $c_p/a_p = 0,618$)	32	5,91	5,86	70,23
$Nb_{0,99}O_2$	То же	$a = 2\sqrt{2} a_p = 13,681$; $c = 2c_p =$ $= 5,996$ ($a_p = 4,836$; $c_p =$ $= 2,998$; $c_p/a_p = 0,620$)	32	5,90	5,78	70,11
$Nb_{0,96}O_2$	Тетрагональная (основной рутиль- ный тип структуры)	$a_p = 4,823$; $c_p = 3,011$; $c_p/a_p =$ $= 0,624$	2	5,74	5,57	70,04
$Nb_{0,93}O_2$	То же	$a_p = 4,812$; $c_p = 3,020$; $c_p/a_p =$ $= 0,628$	2	5,64	5,52	69,93
$Nb_{0,90}O_2$	» »	$a_p = 4,787$; $c_p = 3,043$; $c_p/a_p =$ $= 0,636$	2	5,52	5,44	69,73
$Nb_{0,86}O_2$	Тетрагональная (сверхструктура на основе структуры типа рутила)	$a = 3a_p = 14,39$; $c = 2c_p = 6,069$ ($a_p = 4,797$; $c_p = 3,034$; $c_p/a_p = 0,633$)	36	5,32	5,00	69,82
$Nb_{0,83}O_2$	Тетрагональная (основной рутиль- ный тип структуры)	$a_p = 4,759$; $c_p = 3,073$; $c_p/a_p =$ $= 0,646$	2	—	—	69,60

* Рентгенограммы снимались в камере типа РКУ-114 на FeK_{α} -излучении с внутренним медным стандартом, промер рентгенограмм производился на компараторе с точностью $\pm 0,02$ мм. Точность определения параметров решетки $\pm 0,002$ Å.

в направлении оси c , т. е. в пределах рядов октаэдров, связанных общими ребрами. В структуре NbO_2 , однако, ионы ниобия располагаются альтернативно либо ближе $R_{Nb-Nb} = 2,802$ Å, либо дальше друг от друга $R_{Nb-Nb} = 3,196$ Å, что проявляется в резко выраженном образовании дублетов $Nb-Nb$ и искажении NbO_6 -октаэдров (⁵). Если отношение c/a рассматривать как меру величины R Ме—Ме-связи, то кажется очевидным, что при увеличении концентрации вакансий в подрешетке ниобия Ме—Ме взаимодействие ослабевает и значение $c/a = 0,646$ для $Nb_{0,83}O_2$ может указывать на слабое взаимодействие ионов ниобия.

Образование Nb_xO_2 -фаз, как следует из опытов с применением в качестве материала контейнера различных веществ, определяется, по-видимому, не только необычным сочетанием факторов, сопровождающих процесс ударного сжатия с сохранением исследуемого вещества (высокие импульсные давления, большие градиенты давления, высокие остаточные температуры), но также частичным взаимодействием с материалом контейнера. Предельный случай перехода из структуры Nb_2O_5 в структуру типа рутила без изменения состава, т. е. процесс $Nb_2O_5 \rightarrow Nb_{0,8}O_2$, может быть реализован при использовании в качестве материала контейнера вещества, инертного по отношению к пятиокиси ниобия, например двуокиси кремния.

Факт перекрытия областей существования двух окисных фаз, которые в обычных условиях разделены относительно широкой гетерогенной областью, представляет интерес с точки зрения развития существующих представлений о фазах переменного состава и является своеобразным примером неприменимости обычного понятия валентности к химии кристаллических соединений.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1971

Институт химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Ададу ров, О. Н. Бреусов и др., Физ. горения и взрыва, № 4, 136 (1966). ² H. Shafer, R. Gruehn, F. Schulte, Angew. Chem., 78, 28 (1966).
³ Н. А. Горопов, В. П. Барзаковский и др., Диаграммы состояния силикатных систем, Справочник, 2, «Наука», 1970. ⁴ W. H. Ba ur, Acta crystallogr., 9, 815 (1956).
⁵ B.-O. Marinder, Arkiv Kemi, 19, 435 (1932).