

А. И. КОМКОВ

ПОЛИМОРФНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА
TRNbTiO₆ И TRTaTiO₆

(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 II 1972)

Было установлено (¹), что для соединений типа TRNbTiO₆ (TR = La, Ce и другие редкоземельные элементы), синтезированных в гидротермальных условиях при сравнительно низких температурах и высоких давлениях, характерна структура типа эпинита, которая при нагревании на воздухе при 750—950°С у соединений TRNbTiO₆ с атомными номерами TR (Z_{TR}) от 64 до 71 (GdNbTiO₆, TbNbTiO₆, DyNbTiO₆, ErNbTiO₆, TmNbTiO₆, YbNbTiO₆ и LuNbTiO₆) переходила в структуру типа эвксенита; у соединений TRNbTiO₆ с Z_{TR} от 57 до 63 (LaNbTiO₆, CeNbTiO₆, PrNbTiO₆, NdNbTiO₆, SmNbTiO₆, EuNbTiO₆) перехода эпинит — эвксенит не было обнаружено даже при нагревании их до 1300°С.

Зейферт и Бек (²) при синтезе соединений TRNbTiO₆ из расплава обнаружили также вторую модификацию типа эвксенита у EuNbTiO₆ и у SmNbTiO₆ ($Z_{Eu} = 63$, $Z_{Sm} = 62$). Важно было выяснить, существует ли у EuNbTiO₆ и у SmNbTiO₆ переход эпинит — эвксенит, который был установлен у соединений TRNbTiO₆ с атомными номерами TR от 71 до 64.

Выполненные в рентгеновской лаборатории нашего института дополнительные исследования показали, что эпинитовая модификация у EuNbTiO₆ и SmNbTiO₆ устойчива вплоть до их плавления (около 1500°С), которое является инконгруэнтным и сопровождается распадом указанных соединений соответственно на EuNbO₄ и TiO₂ и SmNbO₄ и TiO₂; последние при охлаждении расплавов с 1500°С до комнатной температуры могут образовывать соединения EuNbTiO₆ и SmNbTiO₆ со структурой типа эвксенита, обнаруженной у этих соединений в (²).

Однако исследования показали, что эвксенитовая модификация у EuNbTiO₆ и SmNbTiO₆ при температурах от 900—1100°С вплоть до температуры плавления (~1500°С) неустойчива и при длительном прокаливании в указанном интервале температур претерпевает превращение в эпинит. Удалось установить, что переход эвксенит — эпинит у EuNbTiO₆ и SmNbTiO₆ сопровождается экзотермическим эффектом и, следовательно, эвксенитовая фаза у этих соединений должна быть высокотемпературной, а эпинитовая низкотемпературной; а поскольку эвксенитовая модификация у EuNbTiO₆ и SmNbTiO₆ при высоких температурах неустойчива, то, очевидно, эту модификацию у указанных соединений следует считать метастабильной.

Исследования показали, что отмеченный выше переход эпинит — эвксенит у соединений TRNbTiO₆ с Z_{TR} от 64 до 71 является эндотермическим, а образующаяся у них при 750—950°С структура типа эвксенита устойчива вплоть до плавления (1500—1600°С); при застывании расплава этих соединений образуется структура типа эвксенита*. Таким образом, в отличие от эвксенитовой модификации соединений EuNbTiO₆ и SmNbTiO₆, у соединений TRNbTiO₆ с Z_{TR} от 64 до 71 эвксенитовая модификация является стабильной формой их существования при высоких температурах.

* Плавление соединений TRNbTiO₆ с Z_{TR} от 64 до 71 инконгруэнтно и сопровождается распадом на TRNbO₄ и TiO₂.

Следует отметить, что среди соединений TRNbTiO_6 с Z_{TR} от 57 до 63 эвксенитовая метастабильная модификация может возникать не только у EuNbTiO_6 и у SmNbTiO_6 и не только при высоких температурах в результате охлаждения расплава. Нам удалось обнаружить образование эвксенитовой модификации у EuNbTiO_6 , SmNbTiO_6 , NdNbTiO_6 , PrNbTiO_6 и CeNbTiO_6 при нагревании в гидротермальных условиях при 500—550°С и давлении 50—80 кг/см² механической смеси эквивалентных количеств соответствующих гидроокислов редких земель, ниобия и титана; наблюдалось образование этой фазы у EuNbTiO_6 , SmNbTiO_6 и NdNbTiO_6 из указанных механических смесей при нагревании их на воздухе при 700—750°С. Температура перехода метастабильной эвксенитовой модификации у TRNbTiO_6 в стабильную эпинитовую тем ниже, а скорость перехода тем больше, чем меньше атомный номер TR. Если эвксенитовая модификация EuNbTiO_6 , полученная при 750°С, обнаруживает заметную скорость перехода в эпинитовую модификацию при ~1100°С, то для SmNbTiO_6 этот переход замечен уже при температуре 950°С; для NdNbTiO_6 — при 750°С, а для PrNbTiO_6 и CeNbTiO_6 — при температурах ниже 650°С. Возможно, что у LaNbTiO_6 также существует метастабильная эвксенитовая модификация, но из-за низкой температуры и большой скорости перехода эвксенит — эпинит нам ее обнаружить не удалось.

Таким образом, из двух полиморфных модификаций (эпинитовой и эвксенитовой), установленных у соединений TRNbTiO_6 , эпинитовая для всех указанных соединений независимо от атомного номера TR является низкотемпературной стабильной, а эвксенитовая высокотемпературной; последняя стабильна при высоких температурах для соединений TRNbTiO_6 с Z_{TR} от 64 до 71 включительно и метастабильна для TRNbTiO_6 с Z_{TR} от 57 до 63.

Проведенные нами исследования показали, что аналогичные закономерности характерны и для соединений TRTaTiO_6 . Все TRTaTiO_6 независимо от Z_{TR} имеют низкотемпературную эпинитовую модификацию, которая может быть получена в условиях гидротермального синтеза в широком интервале температур (от 300 до 600°С) и давлений (от 200 до 2000 кг/см²). Соединения TRTaTiO_6 с Z_{TR} от 68 до 71 имеют, кроме того, стабильную высокотемпературную эвксенитовую модификацию, которая образуется при нагревании низкотемпературной эпинитовой модификации при 1200—1300°С. У соединений TRTaTiO_6 с Z_{TR} от 57 до 66 также возможны эвксенитовые модификации, которые, однако, метастабильны; среди соединений этой группы TRTaTiO_6 нами были обнаружены эвксенитовые метастабильные модификации у DyNbTiO_6 , TbTaTiO_6 и GdTaTiO_6 при нагревании на воздухе механических смесей эквивалентных количеств соответствующих окислов редких земель, тантала и титана при температурах ниже 1000°С.

В. Б. Александров ⁽³⁾ при изучении соединений TRNbTiO_6 и TRTaTiO_6 , синтезированных при 1200°С, обнаружил, что эти соединения в зависимости от Z_{TR} имеют либо структуру типа эпинита (соединения TRNbTiO_6 с Z_{TR} от 57 до 63 и соединения TRTaTiO_6 с Z_{TR} от 57 до 66), либо структуру типа эвксенита (соединения TRNbTiO_6 с Z_{TR} от 64 до 71 и соединения TRTaTiO_6 с Z_{TR} 68 и 70). Очевидно, что обнаруженные В. Б. Александровым модификации у TRNbTiO_6 и TRTaTiO_6 характеризуют разновесные высокотемпературные формы этих соединений.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

Поступило
20 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Комков, ДАН, 148, № 5 (1963). ² H. Seifert, B. Beck, Neues Jahrb. Mineral. Abh., 103, H. 1 (1965). ³ В. Б. Александров, ДАН, 153, № 3 (1963).