

УДК 548.30

КЛЕВЦОВ П. В., ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., СИНКЕВИЧ А. В.

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ МЕДИ (I) И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
 $CuLn(WO_4)_2$

Двойные вольфраматы щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и всевозможных трехвалентных металлов состава $M^+R^{3+}(WO_4)_2$ изучены достаточно широко. В [1] систематизированы результаты исследований кристаллической структуры и полиморфизма этих соединений и прослежено влияние на формирование структуры главным образом размерного фактора катионов M^+ и R^{3+} и температуры. Аналогичные соединения с одновалентной медью вызывают интерес, в частности, тем что они являются удачным примером, позволяющим качественно выявить влияние на структуру поляризационного фактора Cu^+ . Катион Cu^+ , будучи по размеру равным или близким к Na^+ , в отличие от последнего обладает 18-электронной внешней оболочкой и является сильно поляризующим, способным вызывать сокращение межатомных расстояний и понижение координационного числа [2] (двойные вольфраматы натрий-редкоземельных элементов $NaLn(WO_4)_2$ для всего ряда Ln кристаллизуются в структуре шеелита $CaWO_4$, к.ч. Na, Ln равно 8).

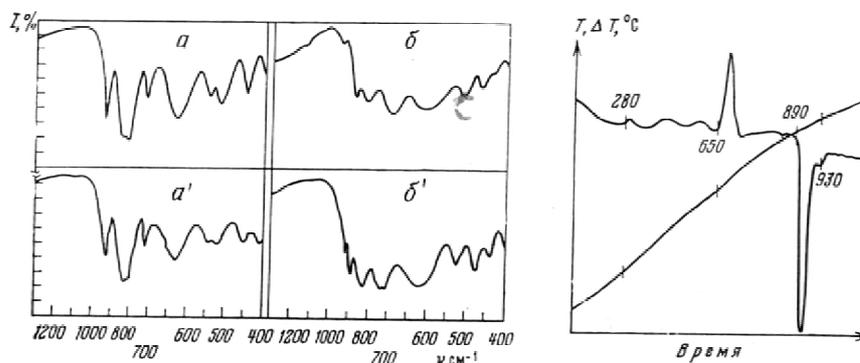


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения

a – $CuNd(WO_4)_2$, навеска 2,8 мг; a' – $LiNd(WO_4)_2$, навеска 3,0 мг; $б$ – $CuTm(WO_4)_2$, навеска 2,5 мг; $б'$ – β - $LiEr(WO_4)_2$, навеска 3,8 мг. Спектры записаны на спектрометре UR-10

Рис. 2. Кривые ДТА $CuCd(WO_4)_2$

Соединение $CuLn(WO_4)_2$ ($Ln = PЗЭ, Y$) получены методом твердофазного синтеза из составных окислов $Cu_2O + Ln_2O_3 + 4WO_3$ (для $Ln = Ce, Pr$ и Tb через предварительно приготовленные $Ln_2(WO_4)_3$) в вакууме, во избежание процесса окисления на воздухе Cu^{3+} до Cu^{2+}) при температурах 600-700 °С. Отсутствие в синтезированных соединениях двухвалентной меди проконтролировано методом ЭПР.

Дифрактограммы $CuLn(WO_4)_2$ записаны на аппаратах УРС-50И и (или) ДРОН-2 на CuK_α -излучении (образцы содержали кристаллический кремний или германий в качестве эталона). Сравнительный анализ дифрактограмм и инфракрасных спектров поглощения (рис. 1) привел к предварительному заключению о том, что двойные вольфраматы $CuLn(WO_4)_2$ кристаллизуются в двух структурных типах: триклинном α - $LiPr(WO_4)_2$ [3] для $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$ и моноклинном β - $LiTb(WO_4)_2$ [4] для $Ln = Ho, Er, Tm,$

Yb, Lu и Y (вещества различаются соответственно по цвету: светлые красно-оранжевые с незначительными нюансами и почти черные). Порошковые рентгенограммы проиндексированы с учетом интенсивностей отражения предполагаемого прототипа и получены согласующиеся результаты, указывающие на изоструктурность данных соединений. Дифрактограммы для представителей обеих изоструктурных групп $\text{CuLa}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{CuHo}(\text{WO}_4)_2$ приведены в табл. 1 и 2. Параметры элементарных ячеек уточнены МНК с помощью ЭВМ по программе [5]. Результаты даны в табл. 3.

Таблица 1

Рентгенографические данные $\text{CuLa}(\text{WO}_4)_2$

| <i>hkl</i> | <i>d</i> , Å | <i>I</i> | <i>hkl</i> | <i>d</i> , Å | <i>I</i> |
|----------------------------------|--------------|----------|--|--------------|----------|
| 010 | 6,540 | 3 | 30 $\bar{2}$ | 1,968 | 5 |
| 001 | 6,300 | 8 | 031, 231 | 1,926 | 20 |
| 100 | 6,064 | 25 | 14 $\bar{1}$ | 1,902 | 10 |
| 10 $\bar{1}$ | 5,147 | 20 | 013, $\bar{1}22$ | 1,878 | 18 |
| 011 | 4,085 | 30 | 42 $\bar{1}$ | 1,851 | 7 |
| 101 | 3,871 | 10 | $\bar{2}20$ | 1,847 | 7 |
| 21 $\bar{1}$ | 3,745 | 10 | 240, 24 $\bar{3}$ | 1,818 | 13 |
| 120 | 3,642 | 40 | 22 $\bar{4}$ | 0,810 | 40 |
| 22 $\bar{1}$ | 3,434 | 17 | 43 $\bar{1}$ | 1,808 | 40 |
| 210 | 3,392 | 35 | 221, 2 $\bar{1}2$, 301 | 1,792 | 25 |
| 020 | 3,267 | 35 | 43 $\bar{3}$, 41 $\bar{1}$, 2 $\bar{2}1$ | 1,758 | 25 |
| 02 $\bar{1}$ | 3,238 | 55 | 41 $\bar{2}$ | 1,744 | 20 |
| 10 $\bar{2}$ | 3,180 | 40 | 42 $\bar{3}$, 23 $\bar{4}$ | 1,740 | 17 |
| 002, 01 $\bar{2}$, 12 $\bar{2}$ | 3,154 | 70 | 113 | 1,737 | 13 |
| 22 $\bar{2}$, 200 | 3,036 | 100 | $\bar{2}13$ | 1,689 | 2 |
| 220 | 2,996 | 20 | 04 $\bar{1}$ | 1,682 | 15 |
| 121 | 2,691 | 10 | 331 | 1,679 | 13 |
| 021 | 2,660 | 10 | 1 $\bar{3}2$ | 1,654 | 12 |
| 23 $\bar{1}$ | 2,626 | 25 | 1 $\bar{2}3$ | 1,651 | 15 |
| 012 | 2,614 | 20 | 10 $\bar{4}$ | 1,645 | 15 |
| 02 $\bar{2}$ | 2,601 | 30 | $\bar{3}12$ | 1,639 | 13 |
| 20 $\bar{2}$ | 2,570 | 35 | 014 | 1,625 | 10 |
| 102 | 2,530 | 15 | 032 | 1,623 | 10 |
| 32 $\bar{1}$ | 2,495 | 4 | 25 $\bar{2}$, 20 $\bar{4}$ | 1,593 | 13 |
| $\bar{1}20$ | 2,458 | 6 | 241 | 1,575 | 9 |
| $\bar{1}12$ | 2,449 | 6 | 02 $\bar{4}$ | 1,573 | 10 |
| 32 $\bar{2}$, 130 | 2,426 | 15 | 2 $\bar{2}2$, 25 $\bar{1}$ | 1,571 | 10 |
| 13 $\bar{2}$ | 2,411 | 5 | 312, 232 | 1,562 | 12 |
| $\bar{2}10$ | 2,376 | 12 | 35 $\bar{3}$, 35 $\bar{1}$ | 1,557 | 10 |
| 1 $\bar{1}2$, 11 $\bar{2}$ | 2,360 | 12 | 1 $\bar{2}3$ | 1,549 | 6 |
| 22 $\bar{3}$ | 2,347 | 10 | 40 $\bar{2}$ | 1,5455 | 6 |
| 1 $\bar{2}1$ | 2,343 | 10 | 42 $\bar{4}$ | 1,5343 | 7 |
| 230 | 2,334 | 5 | 25 $\bar{3}$ | 1,5194 | 7 |
| $\bar{2}11$ | 2,326 | 3 | 45 $\bar{2}$, 53 $\bar{2}$ | 1,5140 | 10 |
| 12 $\bar{3}$ | 2,303 | 15 | 453 | 1,4973 | 8 |
| 21 $\bar{3}$ | 2,287 | 5 | 440 | 1,4944 | 7 |
| 33 $\bar{2}$ | 2,261 | 2 | 15 $\bar{1}$, 421 | 1,4858 | 4 |
| 310, 03 $\bar{1}$ | 2,237 | 25 | 2 $\bar{1}3$, 52 $\bar{2}$ | 1,4805 | 3 |
| 10 $\bar{3}$ | 2,184 | 5 | 04 $\bar{3}$, 411 | 1,4720 | 10 |
| 030 | 2,178 | 7 | 1 $\bar{1}4$ | 1,4689 | 10 |
| 23 $\bar{3}$ | 2,138 | 10 | $\bar{3}13$ | 1,4661 | 10 |

| | | | | | |
|-----------------------------|-------|----|----------------------------------|--------|----|
| 2 $\bar{1}1$ | 2,133 | 10 | 250, 53 $\bar{1}$ | 1,4617 | 10 |
| 30 $\bar{1}$ | 2,100 | 7 | 14 $\bar{4}$ | 1,4592 | 10 |
| 32 $\bar{3}$ | 2,087 | 7 | 54 $\bar{3}$ | 1,4566 | 10 |
| 022 | 2,039 | 4 | 30 $\bar{4}$ | 1,4544 | 10 |
| 131, 300 | 2,023 | 18 | 231 | 1,4347 | 12 |
| 20 $\bar{3}$, 13 $\bar{3}$ | 2,007 | 13 | 11 $\bar{4}$, 104, 35 $\bar{4}$ | 1,4331 | 14 |
| 02 $\bar{3}$ | 2,001 | 15 | 33 $\bar{5}$ | 1,4314 | 15 |
| 122, 330 | 1,996 | 18 | 31 $\bar{2}$ | 1,4150 | 6 |

Таким образом, двойные вольфраматы $\text{CuLn}(\text{WO}_4)_2$ кристаллизуются в структурных типах, характерных для литий-редкоземельных вивлогов и являющихся производными структур шеелита и вольфрамита [1, 3]. В родственной шеелиту структуре $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ (ему изоструктурны $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ с $\text{Ln}=\text{La-Sm}$ при температурах ниже 720-670 °С соответственно) координация (по кислороду) редкоземельного иона сохраняется «шеелитовой» (к.ч. 8), а одновалентный металл расположен в тетраэдре и значительно смещен от его центра к одной из граней [3]. Следует полагать, что в двойных вольфраматах $\text{CuLn}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{Ho-Lu, Y}$), отнесенных к вольфрамито-подобному типу $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ (по сравнению с вольфрамитом $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ удвоен параметр a из-за кристаллографически независимого расположения M^+ и Ln^{3+}), все катионы, включая Cu^+ , координированы по кислороду октаэдрически. Из табл. 3 видно, что параметры b и c элементарной ячейки в ряду $\text{Ln}=\text{Y, Ho-Ln}$ остаются постоянными (в пределах ошибки измерения, $\pm 0,01$) и очень близки к параметрам для $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ [6, 7]. Этот факт является следствием особенностей кристаллической структуры, построенной из слоев (100) (четыре на трансляцию a) плотнейшей гексагональной упаковки атомов кислорода (половина октаэдрических пустот в них заполнена катионами [4]).

Таблица 2

Рентгенографические данные $\text{CuHo}(\text{WO}_4)_2$

| hkl | $d, \text{Å}$ | I | hkl | $d, \text{Å}$ | I |
|-------------------------|---------------|-----|-----------------------------|---------------|----|
| 010 | 5,819 | 10 | 312 | 1,834 | 20 |
| 110, 200 | 5,003 | 15 | 40 $\bar{2}$ | 1,832 | 20 |
| 10 $\bar{1}$ | 4,615 | 7 | 230, 42 $\bar{1}$ | 1,805 | 35 |
| 101 | 4,350 | 7 | 222, 421 | 1,740 | 20 |
| 011, 210 | 3,782 | 50 | 23 $\bar{1}$, 402 | 1,711 | 20 |
| 21 $\bar{1}$ | 3,105 | 100 | 231 | 1,685 | 5 |
| 211 | 2,947 | 90 | 520 | 1,644 | 4 |
| 020 | 2,905 | 40 | 412 | 1,639 | 3 |
| 310 | 2,889 | 20 | 33 $\bar{1}$ | 1,6053 | 4 |
| 120 | 2,791 | 5 | 013 | 1,6035 | 4 |
| 021, 220 | 2,511 | 30 | 610 | 1,6005 | 5 |
| 002 | 2,503 | 55 | 52 $\bar{1}$ | 1,5909 | 5 |
| 400 | 2,498 | 55 | 331 | 1,5707 | 3 |
| 311 | 2,438 | 4 | 21 $\bar{3}$, 61 $\bar{1}$ | 1,5578 | 20 |
| 121 | 2,418 | 2 | 42 $\bar{2}$ | 1,5550 | 20 |
| 20 $\bar{2}$, 012, 410 | 2,301 | 7 | 032, 430 | 1,5320 | 7 |
| 221, 112 | 2,213 | 15 | 213, 611 | 1,4955 | 20 |
| 21 $\bar{2}$ | 2,141 | 5 | 23 $\bar{2}$ | 1,4825 | 10 |
| 212, 411 | 2,038 | 7 | 422 | 1,4727 | 7 |
| 31 $\bar{2}$ | 1,952 | 10 | 023, 232 | 1,4477 | 15 |
| 030 | 1,938 | 5 | 22 $\bar{3}$, 62 $\bar{1}$ | 1,4112 | 7 |
| 022 | 1,895 | 35 | 041 | 1,3960 | 10 |
| 420 | 1,893 | 35 | 710 | 1,3863 | 4 |

В литий-редкоземельных вольфраматах модификация типа β -LiYb(WO₄)₂ (обнаружена для Ln=Tb-Lu) при понижении температуры (ниже 700-800 °С [7, 8]) испытывает фазовый переход без изменения общего объема элементарной ячейки, связанный с перераспределением катионов Li⁺ и Ln³⁺ в октаэдрических пустотах тех же плотноупакованных анионных слоев и изменением в связи с этим направления скольжения (P2/n→P2/c) при сохранении исходной упаковки в рамках той же пространственной группы C_{2h}⁴ (структурный тип NaLn(WO₄)₂ [4]). Наши попытки обнаружить в соединениях CuLn(WO₄)₂ возможный аналогичный полиморфный переход не были успешными. Очевидно, при температурах 450 °С и выше модификация типа β -LiYb(WO₄)₂ в них устойчива, поскольку отжиг двойных вольфраматов Cu⁺ с Y, Ho, Tm и Yb при этой температуре в течение 100 часов не привел к изменению дифракционной картины.

Развивая аналогию CuLn(WO₄)₂ с LiLn(WO₄)₂, отметим, что хотя все литий-редкоземельные вольфраматы при высоких температурах претерпевают полиморфное превращение в структуру тетрагонального шеелита, в которой они стабильны вплоть до температуры плавления (плавятся в интервале 975 (Lu) – 1135 °С (Gd) [6]), полиморфизм в медных вольфраматах не был обнаружен. Причину следует усматривать в термической неустойчивости этих соединений, при нагревании на воздухе окисляющихся и разлагающихся в твердой фазе при относительно низких температурах.

Последний вывод сделан на основании экспериментальных исследований CuLn(WO₄)₂ методами дифференциального термического анализа (ДТА, прибор НТР-70, скорость нагревания ~10 град/мин) и высокотемпературной рентгенография (дифрактометр ДРОН-0,5 с приставкой КРВ-1200).

Опыты ДТА проводили до ~1000 °С. Термические кривые для всего ряда соединений характеризуются наличием интенсивного экзотермического эффекта при 630 – 650 °С для CuLn(WO₄)₂ с Ln=La – Dy и при 700-760 °С с Ln = Ho – Lu, Y и одним или несколькими эндотермическими эффектами в области 900 °С. На рис. 2 изображены кривые ДТА для CuGd(WO₄)₂. Характер дифференциальных кривых при относительно низких температурах свидетельствует о том, что процесс окисления в CuLn(WO₄)₂ начинается с 200-300 °С (в гадолиниевом соединении – с ~ 280 °С, рис. 2). Более отчетливые указания на протекание окислительного процесса получены отжигом CuNd(WO₄)₂ при 500 °С в течение 50 час. В результате отжига зафиксировано изменение цвета образца (почернение), а на дифрактограмме – смещения линий, выходящие за пределы ошибки измерения и обусловленные, по всей вероятности, изменением состава до Cu_{1-x}Nd(WO₄)₂.

Дифракционная картина при нагревании качественно изменяется лишь при температурах, отвечающих экзотермическому эффекту, и при последующих охлаждении и повторном нагревании остается неизменной. Анализ дифрактограмм с образцов, предварительно подвергнутых нагреванию до температуры экзотермического эффекта и выше, показал, что образцы представляют собой смесь вольфраматов Ln₂(WO₄)₂* и CuWO_{4-x} [10].

Следовательно, при температурах 630-760 °С (см. табл. 3) двойные вольфраматы CuLn(WO₄)₂ разлагаются в твердой фазе. Вторая изоструктурная группа соединений термически более стабильна, чем первая. Процесс разложения всех соединений сопровождается интенсивным окислением продуктов (очевидно, неустойчивого Cu₂WO₄, до CuWO_{4-x}*; на некоторых кривых ДТА наблюдается расщепление экзотермического эффекта). Тепловые эффекты при ~ 900 °С относятся к фазовым превращениям продуктов разложения. Наиболее интенсивный, по-видимому, связан с плавлением CuWO_{4-x}. Термические свойства двойных вольфраматов CuLn(WO₄)₂ существенно усложняют задачу получения их монокристаллов.

Кристаллографические и термические характеристики $\text{CuLn}(\text{WO}_4)_2$

| Ln | Структурный тип, вероятная ф. гр. | Параметры элементарной ячейки | | | | | | $v, \text{Å}^3$ | $d_x, \text{г/см}^3$ ($Z = 2$) | Тразл, $^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}$ |
|----|--|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|---|
| | | $a,$ | $b,$ | $c,$ | α | β | γ | | | |
| La | $\alpha = \text{LiPr}(\text{WO}_4)_2,$ | 7,57 | 8,07 | 7,25 | $114^{\circ}59'$ | $116^{\circ}13'$ | $56^{\circ}33'$ | 321,5 | 7,24 | 640 |
| Ce | $C_{11}^1 - P\bar{1}$ | 7,52 | 8,03 | 7,23 | $114^{\circ}58'$ | $116^{\circ}06'$ | $56^{\circ}52'$ | 318,7 | 7,32 | 640 |
| Pr | - | 7,49 | 8,02 | 7,22 | $115^{\circ}00'$ | $116^{\circ}06'$ | $56^{\circ}52'$ | 316,2 | 7,38 | 650 |
| Nd | - | 7,46 | 7,99 | 7,20 | $115^{\circ}00'$ | $116^{\circ}09'$ | $56^{\circ}51'$ | 313,1 | 7,49 | 640 |
| Sm | - | 7,39 | 7,95 | 7,17 | $115^{\circ}01'$ | $116^{\circ}08'$ | $56^{\circ}53'$ | 307,1 | 7,68 | 640 |
| Eu | - | 7,37 | 7,93 | 7,15 | $115^{\circ}03'$ | $116^{\circ}09'$ | $56^{\circ}59'$ | 304,9 | 7,78 | 635 |
| Gd | - | 7,34 | 7,91 | 7,14 | $115^{\circ}05'$ | $116^{\circ}10'$ | $56^{\circ}58'$ | 302,2 | 7,88 | 650 |
| Tb | - | 7,31 | 7,89 | 7,14 | $115^{\circ}13'$ | $116^{\circ}13'$ | $56^{\circ}58'$ | 299,8 | 7,98 | 640 |
| Dy | - | 7,27 | 7,86 | 7,13 | $115^{\circ}20'$ | $116^{\circ}28'$ | $56^{\circ}58'$ | 297,6 | 8,08 | 630 |
| Y | $\beta = \text{LiYb}(\text{WO}_4)_2,$ | 10,06 | 5,81 | 5,02 | | $94^{\circ}10'$ | $56^{\circ}58'$ | 292,5 | 7,39 | 700 |
| | $C_{2h}^4 - P2/n$ | | | | | | | | | |
| Ho | - | 10,03 | 5,81 | 5,02 | | $94^{\circ}06'$ | | 291,8 | 8,27 | 710 |
| Er | - | 10,01 | 5,81 ₅ | 5,01 | | $93^{\circ}50'$ | | 291,0 | 8,32 | 710 |
| Tm | - | 10,01 | 5,80 ₅ | 5,01 | | $93^{\circ}14'$ | | 290,3 | 8,36 | 730 |
| Yb | - | 9,97 | 5,80 | 5,01 | | $93^{\circ}28'$ | | 289,5 | 8,43 | 750 |
| Lu | - | 9,91 | 5,81 | 5,01 ₅ | | $93^{\circ}08'$ | | 288,4 | 8,49 | 760 |

Литература

1. П. В. Клевцов, Р. Ф. Клевцова. Ж. структурн. химии, 18, 419, 1977.
2. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. «Наука», М., 1971.
3. Р. Ф. Клевцова, Л. Ю. Харченко, С. В. Борисов, В. А. Ефремов, П. В. Клевцов. Кристаллография, 24, 446, 1979.
4. Р. Ф. Клевцова, Н. В. Белов. Кристаллография, 15, 43. 1970.
5. С. Д. Кирик, В. Е. Федоров. Деп. ВИНТИ. № 3196-77 Деп.
6. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева. Кристаллография, 15. 57. 1970.
7. В. К. Трунов, А. А. Евдокимов. Кристаллография, 19. 994, 1974.
8. G. LeFlamm, R. Salmon. Compt. rend., C270, 543, 1970.
9. K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiocono. J. Phys. and Chem. Solids, 26, 1805, 1965.
10. E. Gebert, L. Kihlborg. Acta chem. scand., 21, 2575, 1967.

Институт неорганической химии
СО АН СССР
Киевский государственный университет

Поступила в редакцию
16.01.1979
С доработки
18.04.1979