

ДВОЙНЫЕ ВОЛЬФРАМАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МЕДИ (I)

Перепелица А. П., Синкевич А. В.

Получение $\text{AgR}(\text{EO}_4)_2$ (R — ион РЗЭ, E – Mo, W) [1, 2] послужило предпосылкой для синтеза аналогичных соединений с медью (I). В литературе сообщено о $\text{CuLa}(\text{MoO}_4)$. Целью нашей работы было получение новых соединений $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$.

В качестве исходных веществ брали оксиды меди (I), РЗЭ и триоксид вольфрама квалификации «ч. д. а.» и «х. ч.», смеси со стехиометрическим соотношением оксидов гомогенизировали, их прессовали в таблетки и спекали в вакууме при $600\text{--}700^\circ$ в течение 40 час. Для синтеза $\text{CuR}'(\text{WO})_2$ (R'—Ce, Pr, Tb) в качестве исходных веществ использовали Cu_2O , $\text{R}_2'(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 .

Химический анализ $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ на Cu^+ выполняли объемным методом [3], термогравиметрический анализ производили на воздухе (соединений с иттербием и иттрием – в атмосфере балонного аргона) при помощи дериватографа системы «Паулик, Паулик и Эрдей» со скоростью нагревания 10 град./мин. (применяли платиновые и кварцевые тигли, навески вещества составляли $0,2\text{--}0,9$ г). Дифрактограммы снимали на установке ДРОН-0,5 с CuK_α -излучением, ИК-спектры — на спектрографе UR-10 (предварительно готовили таблетки $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ в KBr), запись спектров ЭПР осуществляли на установке РЭ-1301.

Результаты химического и термографического анализа двойных вольфраматов меди (I) и РЗЭ, за исключением церия приведены в табл. 1. Отсутствие двухвалентной меди в составе полученных соединений подтверждено при помощи ЭПР-спектроскопии. На воздухе эти соединения устойчивы при комнатной температуре, не растворяются в воде, ацетоне, спирте и эфире, но разлагаются при действии кислот и щелочей.

Двойные вольфраматы РЗЭ и меди (I), при нагревании на воздухе, начинают окисляться в условиях температур $150\text{--}300^\circ$, полное их окисление заканчивается при 700° . При температуре выше 900° происходит обратный процесс (рис. 1). Экзоэффекты при $610\text{--}730^\circ$ обусловлены экзотермической реакцией окисления индивидуальных соединений, а эндоэффекты при $860\text{--}900^\circ$ вызваны плавлением продуктов окисления (в случае если дериватограммы записывали на воздухе).

Двойные вольфраматы РЗЭ и меди (I), при нагревании на воздухе, начинают окисляться в условиях температур $150\text{--}300^\circ$, полное их окисление заканчивается при 700° . При температуре выше 900° происходит обратный процесс (рис. 1). Экзоэффекты при $610\text{--}730^\circ$ обусловлены экзотермической реакцией окисления индивидуальных соединений, а эндоэффекты при $860\text{--}900^\circ$ вызваны плавлением продуктов окисления (в случае если дериватограммы записывали на воздухе).

Зависимость степени окисления $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ (R-Eu, Ho) от температуры ($\alpha_{\text{окисл}}$ вычислена по данным кривых ТГ) представлена на рис. 2. Увеличение температуры до 700° вызвало полное окисление соединений, а повышение ее до 900° и выше приводило к выделению кислорода, в связи с чем степень окисления уменьшилась.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений (табл. 2) без математической обработки дифрактограмм и учета монокристалльных данных позволил установить, что соединение с R-La-Dy изоструктурны $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ (пространственная группа C_{2h}^3 [4]), а $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$, где R-Ho-Lu, Y – моноклинному $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ (пространственная группа C_{2h}^6 [5]), а также вычислить параметры элементарных ячеек всех $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ (табл. 3)

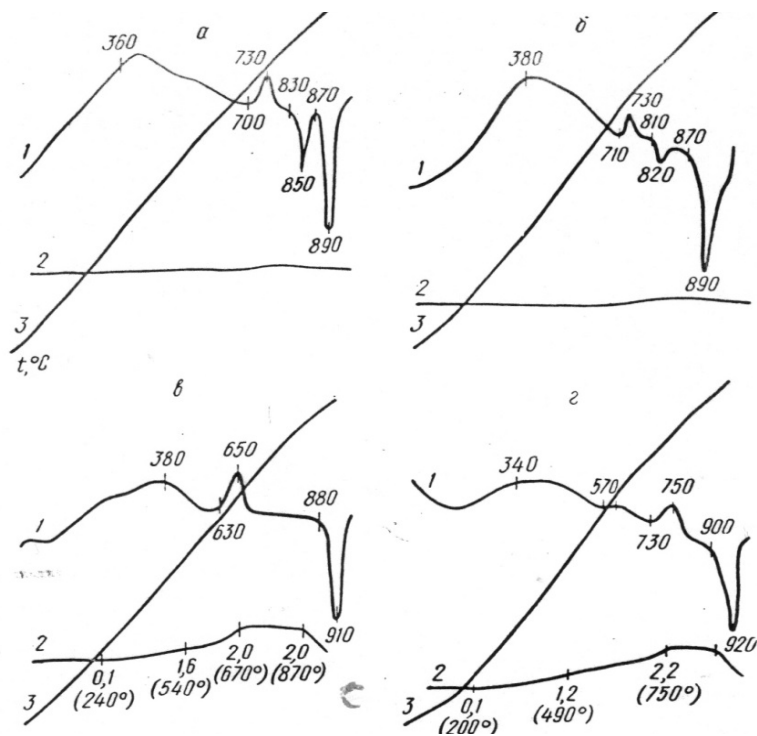


Рис. 1. Дериватограммы $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$: R-Y (а), Yb (б), Nd (в), Er (г) (а, б сняты в атмосфере аргона, в, г – на воздухе). 1 – ДТА; 2 – ТГ, %; 3 – t, °C.

Таблица 1

Результаты химического и термogrавиметрического анализа $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$, снятых на воздухе R-Y, Yb – в аргоне

R	Цвет	Содержание меди, %		Увеличение массы за счет окисления		Температура эффекта, °C		
		Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Начало окисления	Экзоэффкт	Плавление
La	Ярко-желтый	8,85	9,11	—	2,3	310	630	870
Ce	Желто-коричневый	—	9,09	—	—	—	—	—
Pr	Темно-желтый	9,1	9,08	2,2	2,29	280	670	890
Nd	Желтый	8,7	9,03	2,0	2,28	240	630	860
Sm	Оранжевый	8,3	8,86	—	2,26	300	650	870
Eu	Светло-оранжевый	8,2	8,93	2,3	2,25	240	—	880
Gd	Оранжевый	8,4	8,89	—	2,24	280	630	890
Tb	Ярко-оранжевый	8,3	8,85	2,2	2,23	240	660	880
Dy	Темно-оранжевый	8,3	8,81	—	2,22	320	660	880
Ho	Темно-коричневый	9,0	8,78	2,2	2,21	150	—	880
Er	То же	8,4	8,74	2,2	2,20	200	730	900
Tu	» »	8,2	8,73	—	2,19	300	—	900
Yb	» »	8,6	8,67	Нет	2,18	-(Ar)	710	870
Lu	» »	8,3	8,65	—	2,17	220	—	900
Y	» »	9,2	9,80	Нет	2,49	-(Ar)	700	870

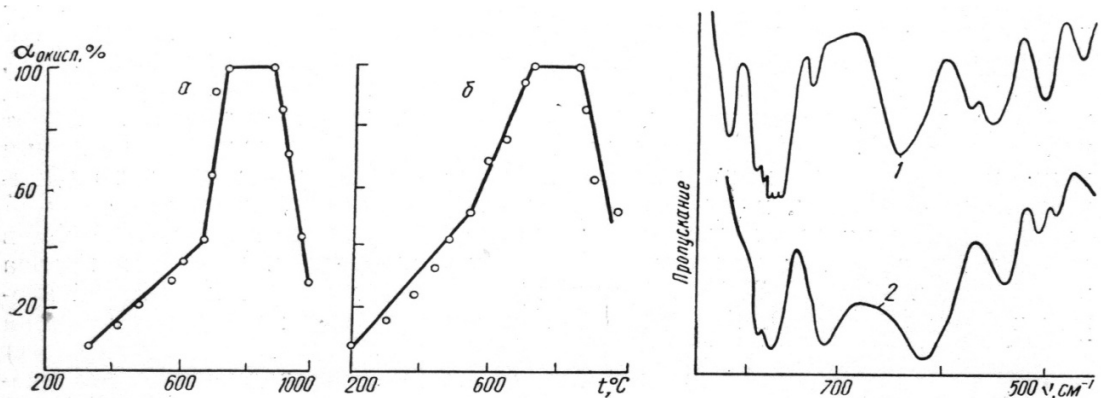


Рис. 2. Зависимость степени окисления $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ от температуры: R—Eu (а), Ho (б).
Рис. 3. ИК-спектры $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$. R-Sm (1), Ho (2).

Таблица 2

Интенсивность линий и межплоскостные расстояния $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$

R-La		R-Er		R-La		R-Er	
I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å
12	6,60	5	5,86	6	2,100	36	1,808
30	6,14	3	5,39	21	2,033	5	1,781
24	5,21	10	5,06	18	2,007	17	1,746
5	4,26	5	4,64	24	1,930	17	1,713
26	4,13	45	4,39	18	1,885	8	1,692
24	3,88	41	3,81	10	1,856	5	1,645
31	3,78	12	3,73	36	1,814	3	1,605
44	3,67	10	3,67	24	1,794	27	1,556
18	3,51	3	3,54	29	1,675	8	1,538
36	3,42	100	3,137	19	1,745	19	1,499
71	3,28	89	2,954	10	1,725	11	1,486
74	3,250	5	2,742	17	1,664	18	1,448
80	3,181	6	2,702	24	1,632	5	1,413
44	3,127	5	2,678	10	1,628	11	1,398
100	3,053	8	2,632	13	1,600	5	1,387
8	2,835	11	2,518	14	1,568	3	1,2848
21	2,702	3	2,445	8	1,551	4	1,2641
37	2,632	5	2,311	6	1,537	7	1,2501
42	2,610	11	2,224	6	1,523	6	1,2296
36	2,581	3	2,177	12	1,499	5	1,2100
16	2,538	5	2,143	12	1,463	4	1,1924
18	2,451	7	2,095	12	1,4364	3	1,1502
12	2,376	8	2,041	8	1,3729	6	1,1338
12	2,352	3	2,011	10	1,3502	4	1,1181
14	2,311	5	1,950	7	1,3142	5	1,1039
27	2,240	34	1,903	7	1,3031	5	1,0961
6	2,193	21	1,831	7	1,2789		

Сравнение ИК-спектров полученных солей также подтверждает существование для них двух изоструктурных рядов (рис. 3). В табл. 4 представлено отнесение основных колебательных частот $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$. Окружение W^{6+} в ионе WO_4^{2-} тетраэдрическое (точечная группа T_d), поэтому

в ИК-спектрах $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ проявляются колебания частот $\nu_3(\text{F}_2)$ и $\nu_4(\text{F}_2)$. Кристаллизация $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ в моноклинной сингонии приводит к расщеплению отдельных полос, характерных для тетраэдрического иона WO_4^{2-} , и появлению новых. Например, колебание $\nu_3(\text{F}_2)$ расщепляется на две компоненты для всех соединений с La, Pr-Но, в то время как полоса колебаний $\nu_4(\text{F}_4)$ не изменяется. Широкая полоса колебаний в области 610—640 см^{-1} присутствует за счет колебаний атомов в ряду O—W—O. Расщепление деформационных полос $\nu_4(\text{F}_2)$ иона WO_4^{2-} свидетельствует о том, что двойные вольфраматы РЗЭ и меди (I) принадлежат к одной из низших сингонии. Исследуемые соединения $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ дополняют большую группу соединений $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$, где M — одновалентный, а R — трехвалентный металл. Наличие определенных структур этих соединений объясняют, исходя из соотношения $r_{\text{M}^+}/r_{\text{R}^{3+}}$, разницы радиусов $\Delta r_{\text{M}^+} = |r_{\text{M}^+} - r_{\text{R}^{3+}}|$, отличия $r_{\text{среди}} = \frac{r_{\text{M}^+} + r_{\text{R}^{3+}}}{2}$ от радиуса иона кальция в кристаллической решетке шеелита, а также поляризуемости ионов M^+ [5-7].

Таблица 3

Примеры элементарных ячеек $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$

R	Структурный тип	Параметры ячейки, Å				V, Å ³	Плотность расчетная, г/см ³
		a	b	c	Угол искажения, град.		
La	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	8,22	10,89	7,34	98	649,9	7,09
Ce	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	8,15	10,85	7,31	98	646,4	7,14
Pr	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	8,13	10,83	7,29	98	635,7	7,26
Nd	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	8,09	10,83	7,29	98	632,6	7,33
Sm	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	8,08	10,77	7,25	98	624,8	7,49
Eu	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	8,04	10,76	7,25	98	621,7	7,55
Gd	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	7,99	10,73	7,22	98	613,0	7,71
Tb	$\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$	7,99	10,69	7,20	98	609,0	7,78
Dy	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,91	10,67	7,18	98	600,0	7,93
Ho	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,92	10,14	7,43	92	592,6	8,06
Er	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,85	10,15	7,38	92	588,0	8,15
Tm	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,77	10,15	7,33	92	577,7	8,31
Yb	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,74	10,12	7,25	91	567,5	8,51
Lu	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,74	10,10	7,24	91	565,6	8,56
Y	$\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	7,80	10,14	7,40	91	584,9	7,31

Радиусы R^{3+} и соотношения $r_{\text{M}^+}/r_{\text{R}^{3+}}$ для натриевых, калиевых, серебряных и таллиевых солей $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ с учетом координационного числа, равного 8 [5], приведены в табл. 5. Ранее уже было отмечено, что соотношение $r_{\text{M}^+}/r_{\text{R}^{3+}}$, составляющее 1,14—1,36, благоприятно для реализации структуры $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ в соединениях такого типа [5], за исключением солей с натрием. Поэтому в общем случае соотношение $r_{\text{M}^+}/r_{\text{R}^{3+}}$ не является основным критерием для характеристики структурных типов $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$.

Существование в ряду $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ двух структур — $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ и $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ — позволяет считать, что радиус меди (I) в этих соединениях не меньше радиуса натрия (1,16 Å). Если принять, что объем элементарной ячейки $\text{M}'\text{R}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{M}'\text{—Cu, Ag}$) прямо пропорционален радиусу Cu^+ и Ag^+ , то с R—Pr, Nd получим значение $r_{\text{Cu}^+} \sim 1,28$ Å. То есть радиусы ионов натрия и меди (I) близки по величине. Но, как видно из табл. 5, $\text{NaR}(\text{WO}_4)_2$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии по типу шеелита, а соединения с медью (I) подобны в этом отношении калиевым, серебряным и таллиевым двойным вольфраматам. Указанный факт можно объяснить,

исходя из поляризуемостей ионов M^+ . Поляризуемость Cu^+ (1,6) близка к таковой ионов калия (1,33) и серебра (2,4) [8] и значительно отличается от поляризуемости иона натрия (0,41), именно поэтому $CuR(WO_4)_2$ кристаллизуются в структурных типах, известных для калиевых и серебряных солей аналогичного состава.

По распространенности структурного типа $\alpha-KNd(WO_4)_2$ двойные вольфраматы РЗЭ и меди (I) занимают промежуточное положение между такими же солями с калием и таллием, с одной стороны, и соединениями с серебром, — с другой.

Таблица 4

Основные колебания частоты $CuR(WO_4)_2$

R	$\nu(A)WO_4^{2-}$	$\nu_3(F_2)WO_4^{2-}$	$\nu_{as}(O-W-O)$	$\nu_4(F_2)WO_4^{2-}$
La	920 с	825 с (860 пл, 830 пл, 800 пл); 720 средн	635 с. ш	545 средн, 515 средн, 445 средн, 405 средн
Ce	920 с	820 с (850 пл, 830 пл, 800 пл)	630 с. ш	525 средн, 500 пл, 440 средн, 400 средн
Pr	920 с	820с (850 пл, 830 пл, 800 пл); 715 средн	625 с. ш	545 средн, 516 средн, 548 средн
Nd	920 с	820 с (845 пл, 830 пл, 800 пл); 715 средн	625 с. ш	545 средн, 516 средн, 548 средн
Sm	920 с	820 с (855 пл, 825 пл, 800 пл); 715 средн	625 с. ш	545 средн, 515 средн, 554 средн
Eu	920 с	820 с (850 пл, 820 пл, 795 пл);	625 с. ш	540 средн, 520 средн, 460 средн, 400 средн
Gd	910 пл	840 с (870 пл, 785 пл, 720 пл)	630 с. ш	545 средн, 515 средн, 458 средн, 410 средн
Tb	920 с	820 с (850 пл, 800 сл); 720 средн	630 с. ш	525 средн, 515 средн, 460 средн, 410 средн
Dy	920 с	820 с (848 пл, 830 пл, 810 пл); 730 средн	630 с. ш	545 средн, 515 средн, 465 средн, 407 средн
Ho	930 пл	880 средн, 820 с, 700 с	625 с. ш	515 средн, 465 средн, 445 пл, 420 пл, 400 сл
Er	920 пл	880 пл (830 с. 780 пл); 700 сл	625 с. ш	510 средн, 470 средн, 448 пл
Tu	930 пл	880 пл (840 пл, 780 пл); 720 средн	620 с. ш	520 средн, 470 средн, 445 пл
Yb	940 пл	880 пл (840 пл, 790 пл); 720 средн	620 с. ш	520 средн, 475 средн, 450 сл, 400 средн
Lu	910 пл	875 пл, 830 с, 710 с	615 с. ш	525 средн, 475 средн, 445 пл,
Y	930 пл	870 пл, 840 с, 710 с	625 с. ш	515 средн, 470 средн, 448 пл

Примечание. с – сильная, средн – средняя, сл – слабая, с.ш. – сильная и широкая, пл – плечо; тонкая структура приведена в скобках.

Таблица 5

Ионные радиусы RЗ R³⁺ и соотношения r_M⁺/r_R³⁺, характеризующие структуру MR(WO₄)₂, M⁺—Na, K, Cu, Ag, Tl

R ³⁺	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
r _R ³⁺	1,18	1,14	1,14	1,12	1,09	1,07	1,06	1,04	1,03	1,02	1,00	0,99	0,98	0,97	1,015
r _{Na} ⁺ /r _R ³⁺	0,99	1,02	1,02	1,04	1,06	1,08	1,09	1,11	1,13	1,14	1,16	1,17	1,18	1,20	1,14
r _K ⁺ /r _R ³⁺	1,28	1,32	1,32	1,35	1,39	1,41	1,42	1,45	1,47	1,48	1,51	1,53	1,54	1,56	1,49
r _{Ag} ⁺ /r _R ³⁺	1,09	1,14	1,14	1,16	1,19	1,22	1,23	1,25	1,26	1,28	1,30	1,31	1,33	1,34	1,28
r _{Tl} ⁺ /r _R ³⁺	1,36	1,38	1,38	1,43	1,47	1,50	1,52	1,54	1,55	1,57	1,60	1,62	1,63	1,65	1,58
Сингония															
NaR(WO ₄) ₂	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т
KR(WO ₄) ₂	М	М	М	М	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'
TlR(WO ₄) ₂	М	М	М	М	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'	М'
CuR(WO ₄) ₂	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М'	М'	М'	М'	М'	М'
AgR(WO ₄) ₂	Т	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М

Примечание. Т—структурный тип шеелита, М—α-KNd(WO₄)₂, М'—α-KY(WO₄)₂. Для ионов одновалентных металлов радиусы взяты с учетом их координационного числа по кислороду, равного 8 (r_{Na}⁺=1,16 Å, r_K⁺=1,51 Å, r_{Ag}⁺=1,30 Å, r_{Tl}⁺=1,60 Å).

$\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ отличаются от других $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ тем, что их цвет определяется присутствием Cu^+ , а не K^{3+} , соединения по цвету (визуально) разделяются на два изоструктурных ряда (см. табл. 1).

В заключение необходимо отметить, что $\text{KR}(\text{WO}_4)_2$, $\text{TlR}(\text{WO}_4)_2$ [9], а также впервые полученные $\text{CuR}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{AgR}(\text{WO}_4)_2$ образуют кристаллохимическую группу соединений со многими общими свойствами.

Литература

1. Г о л у б А. М., П е р е п е л и ц а А. П., С л о б о д я н и к Н. С., П о п е л ь П. П. Двойные молибдаты РЗЭ и серебра (I). - «Ж. неорг. х.», 1976, 21, № 4, с. 1142—1144 с ил.
2. Г о л у б А. М., М а к с и н В. И., К а п ш у к А. А., К и р и л л о в С. А. Изучение условий образования и некоторые свойства двойных вольфрамов РЗЭ и серебра (I).— «Ж- неор. х.», 21, № 9, с. 2384-2389 с ил.
3. К о л ь т г о ф И. М., Б е л ч е р Р., М а т с у я м а Д ж. - В кн.: Объемный анализ, М., Госхимиздат, 3, 1963, с. 107.
4. Б о р и с о в С. В., К л е в ц о в а Р. Ф. Кристаллическая структура $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ - «Кристаллография», 1968, 13, № 3, с. 517 – 519 с ил.
5. К л е в ц о в П. В., М а к с к н В. И., К л е в ц о в а Р. Ф., Г о л у б А. М. Полиморфизм двойных вольфрамов редкоземельных элементов с серебром, $\text{AgR}(\text{WO}_4)_2$.— «Кристаллография», 1976, 14, № 4, с. 759—765 с ил.
6. К л е в ц о в П. В., К л е в ц о в а Р. Ф. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфрамов одно- и трехвалентных металлов состава $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{EO}_4)_2$ - «Ж- структ. х.», 1977, 18, № 3, с. 419-439 с ил.
7. Б о к и й Г. В. - В кн.: Кристаллография. М., «Наука», 1971, с. 138—148.
8. В кн.: Справочник химика. Под ред. Б. П. Никольского, т. 3, М., Госхимиздат, 1962, с. 385.
9. М а к с и н В. И., Г о л у б А. М., К и р и л л о в С. А. Исследование двойных вольфрамов РЗЭ и таллия. - «Ж. неорг. х.», 1976, 21, № 10, с. 2702—2708 с ил.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 5 июля 1977 г.,
вторично 29 марта 1978 г.