

В. И. МАКСИН, А. М. ГОЛУБ, А. П. ПЕРЕПЕЛИЦА, В. П. ШАПОВАЛ

СИТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ *p*- И *d*-МЕТАЛЛОВ С СЕРЕБРОМ

Керамическим методом синтезированы двойные вольфраматы алюминия, индия, железа, хрома, висмута с серебром состава $AgM^{III}(WO_4)_2$.

Полученные соединения исследованы термографическим и рентгенофазовым анализами. Установлены температуры полиморфных переходов. Для отдельных солей найдены структурные аналоги в ряду двойных вольфраматов.

В литературе описаны двойные вольфраматы *f*-металлов с серебром состава $AgR(WO_4)_2$ [1-4]. Из аналогичных соединений для *p* и *d* – металлов имеют лишь сведения для $AgSc(WO_4)_2$ [2] и $AgIn(WO_4)_2$ [5], кристаллизующихся в структурном типе вольфрамата. Это, а также то, что соединения *p* и *d* – металлов со щелочными металлами достаточно подробно представлены в литературе, определило цель нашего исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве метода синтеза был использован керамический метод. Исходными веществами служили оксиды алюминия Al_2O_3 («ч.д.а.»), висмута Bi_2O_3 («ч.д.а.»), железа Fe_2O_3 («ч.д.а.»), хрома Cr_2O_3 («ч.д.а.»); хлорид индия $InCl_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.»), нитрат серебра («ч.д.а.»), паравольфрамат аммония: $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O$ («ч.д.а.») и триоксид вольфрама («ч.д.а.»). Оксид индия получали посредством нагревания $In(OH)_3$, осажденного из раствора его хлорида, при 650-700 °С в течение 4 – 5 ч. Оксид вольфрама в отдельных случаях был получен прокаливанием паравольфрамата аммония при 600 °С. Нитрат серебра просушивали в сушильном шкафу при 130-140 °С в течение 10 ч.

Оксиды соответствующих металлов и нитрат серебра, взятые в стехиометрическом соотношении $M_2O_3 + 2ANO_3 + 4WO_3$, тщательно перемешивали при одновременном их перетирании. Затем смеси помещали в фарфоровый тигель и подвергали предварительному прокаливанию при 500 °С в течение 1—2 ч для разложения нитрата серебра и последующего взаимодействия с оксидом вольфрама. После охлаждения шихту вновь гомогенизировали и подвергали термообработке при 700—900 °С в течение 10-12 ч. Указанного времени вполне достаточно для полного протекания реакция образования $AgM^{III}(WO_4)_2$. Это подтверждают и литературные данные по твердофазному синтезу $M^I R(WO_4)_2$ [6-9], $CsFe(WO_4)_2$ [10], $LiAl(WO_4)_2$, [11].

Полученные соединения последовали посредством рентгенофазового (РФА) (на установке ДРОН-1, медное фильтровальное излучение) и дифференциального термического (ДТА) (на венгерском дериватографе системы Ф. Паулик, Д. Паулик, Л. Эрдей, навеска образцов 0,2-0,8 град/м, скорость охлаждения 10 град/м) анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Синтезированные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, устойчивые на воздухе, практически нерастворимые в воде и обычных органических растворителях. Окраска $AgM^{III}(WO_4)_2$ изменяется от бесцветной до бурой, как-то: $AgAl(WO_4)_2$ – желтоватый, $AgIn(WO_4)_2$ – бесцветный, $AgFe(WO_4)_2$ – желто-зеленый, $AgBi(WO_4)_2$ – бледно-желтый, $AgCr(WO_4)_2$ – бурый.

На рис. 1 приведены термограммы нагрева и охлаждения синтезированных двойных солей. Так как синтез $AgM^{III}(WO_4)_2$ проводили при температуре 700-900 °С, то на кривых ТГ потери массы не наблюдалось. Все зафиксированные термоэффекты не сопровождалось изменением массы, поэтому на рис. 1 кривые ТГ и ДТГ не приводятся.

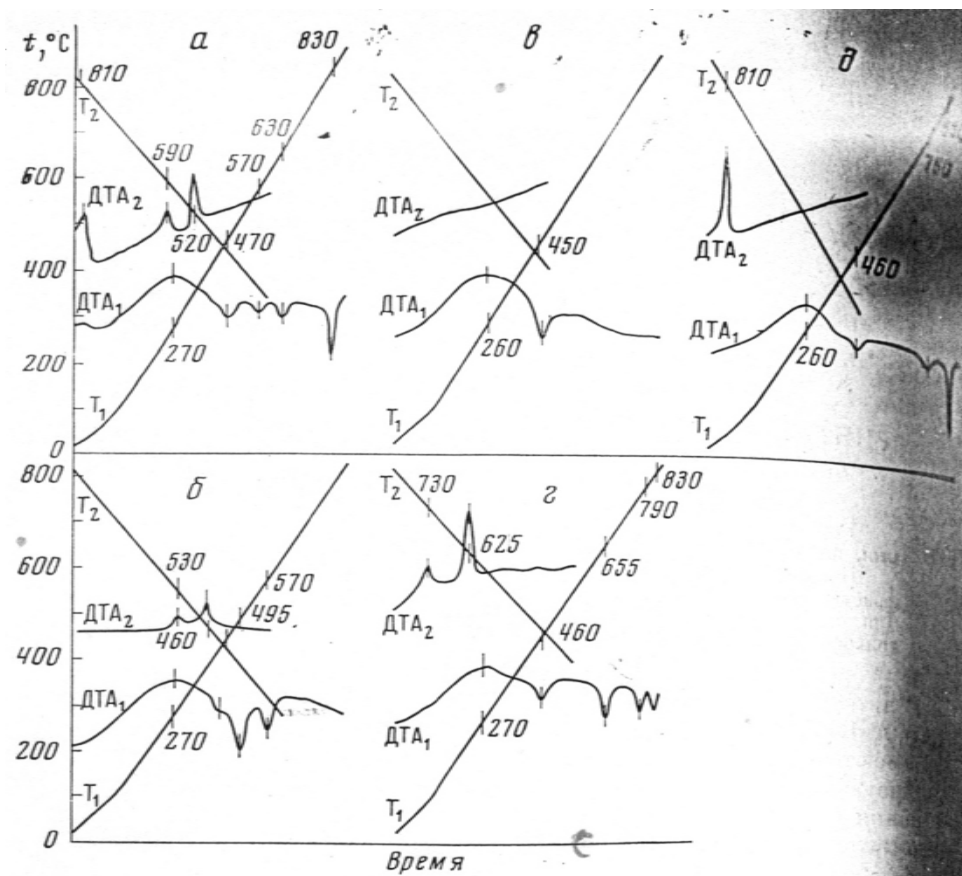


Рис. 1. Термограммы нагревания (с индексом 1) и охлаждения (с индексом 2) соединений: а - $\text{AgAl}(\text{WO}_4)_2$; б - $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$; в - $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$; г - $\text{AgCr}(\text{WO}_4)_2$; д - $\text{AgBi}(\text{WO}_4)_2$.

Интересно отметить, что на всех кривых ДТА фиксируется плавный экзотермический эффект в интервале температур 240—300 °С. По-видимому, это связано с укрупнением кристаллов двойных солей, их срастанием и соответственно уменьшением поверхностной энергии, которая была получена дополнительно при измельчении образцов в агатовой ступке. Несколько размытый максимум данного эффекта может быть обусловлен тем, что частицы исследуемого вещества отличаются своими размерами и, следовательно, значениями поверхностной энергии. Явление же укрупнения кристаллов подтверждается отчасти и визуально: так, при выдержке растертых порошков при температуре 300 °С в течение небольшого промежутка времени образец уплотняется, образуя спеченную массу.

Дальнейшее нагревание приводит к отличию в картине эффекта на кривых нагрева.

Так, для образца $\text{AgAl}(\text{WO}_4)_2$ характерным является наличие четырех эндоэффектов при 470, 570, 630 и 830 °С (см. рис. 1). Эндоэффекты при 570, 630 и 830 °С представляют собой обратимые полиморфные вращения, ибо на кривых охлаждения наблюдается экзотермические эффекты при температурах 520, 590 и 810 °С.

Образец $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$ характеризуется наличием двух эндоэффектов (495 и 570 °С) и небольшим перегибом при 450 °С на кривой нагревания ДТА. Охлаждение образцов выявило, что оба эндоэффекта указывают на обратимый полиморфный переход (экзоэффекты при 450 и 530 °С).

При нагревании $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ обнаружено лишь очень слабый эндоэффект при 450 °С.

Два обратимых полиморфных превращения при 655 и 790 °С зафиксированы при нагревании $\text{AgCr}(\text{WO}_4)_2$.

Сильный эндотермический эффект (850 °С) при нагревании $\text{AgBi}(\text{WO}_4)_2$ и экзоэффект (810 °С) при охлаждении отвечают полиморфному превращению.

Все синтезированные соединения плавятся при температуре выше 900 °С.

Как видно из рис. 2, где приведены штрихдиаграммы $\text{AgM}^{\text{III}}(\text{WO}_4)_2$ эти соединения для Al, In, Cr, Fe, Bi не являются изоморфными. Сравнение их между собой и литературными данными по двойным вольфраматам и молибдатам этих металлов со щелочными выявило

изоэлектронность $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ с $\text{AgSc}(\text{WO}_4)_2$, полученного прокаливанием осажденного из водного раствора кристаллогидрата [2]. Рентгенографическая картина $\text{AgBi}(\text{WO}_4)_2$ очень сходна с такой у $\text{AgR}(\text{WO}_4)_2$ для $R = \text{La} - \text{Sm}$ [2-4], что позволяет сделать вывод об изоморфности соединений. Это вполне естественно, так как величины атомных радиусов лантана и висмута, равно как и величины радиусов трехзарядных ионов, близких между собой [12].

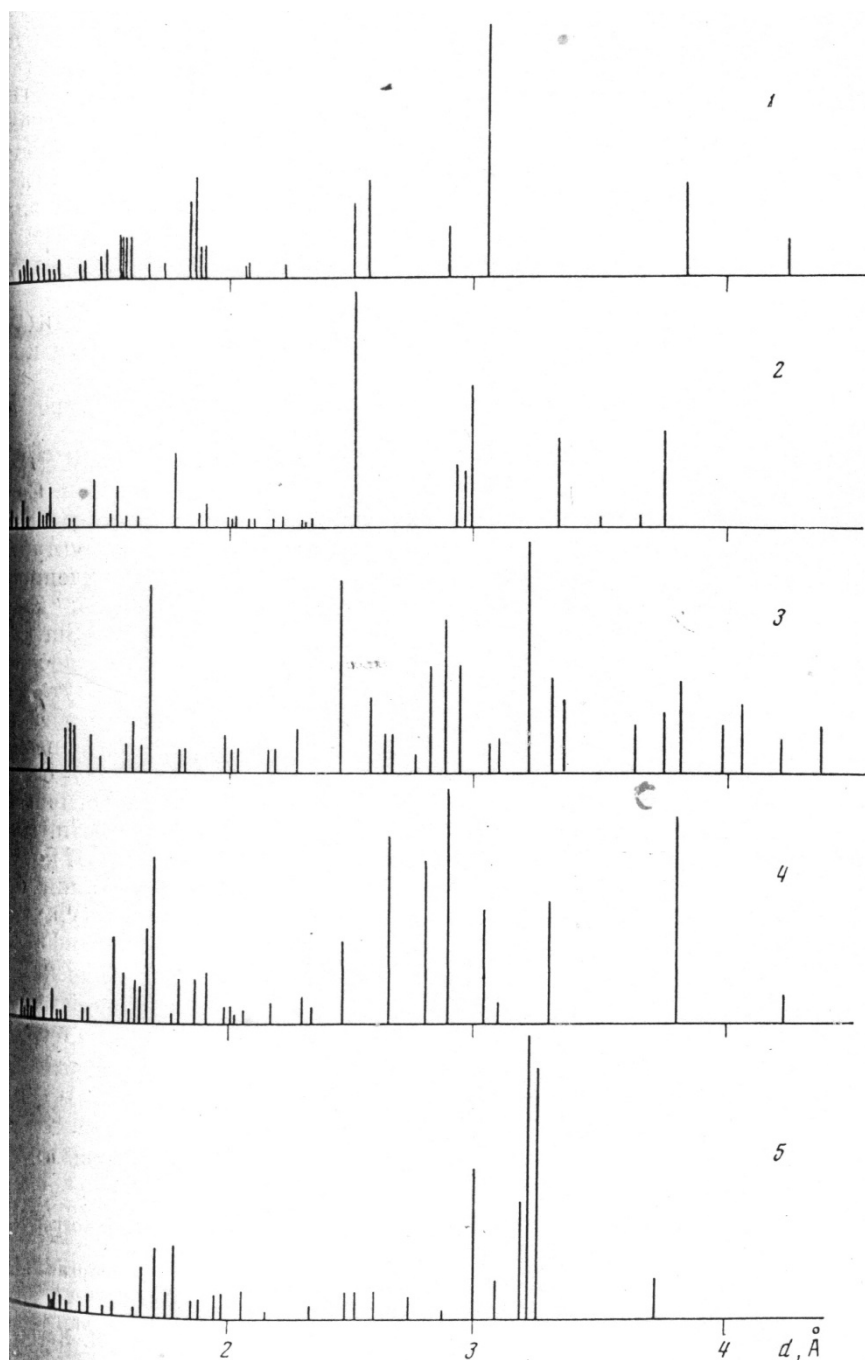


Рис. 2. Штрихдиаграммы соединений: 1 – $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$; 2 – $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$; 3 – $\text{AgCr}(\text{WO}_4)_2$; 4 – $\text{AgAl}(\text{WO}_4)_2$; 5 – $\text{AgBi}(\text{WO}_4)_2$

Рентгенограммы $\text{AgAl}(\text{WO}_4)_2$, $\text{AgCr}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$ несмотря на близость ионных радиусов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} (0,57, 0,64, 0,67 Å), отличны друг от друга (рис. 2). Сравнение рентгенограмм этих и аналогичных соединений натрия и калия показало отсутствие изоэлектронности. Можно предполагать, что причина этого кроется в радиусе Ag^+ (1,13 Å), который, будучи больше Na^+ (0,98 Å) и меньше K^+ (1,33 Å), в сочетании с M^+ образует двойные вольфраматы иных кристаллических структур, позволяющих существование в прокаленном образце нескольких модификаций. Подтверждением этому

служит и наличие нескольких термических эффектов в довольно узком интервале температур для изучаемой группы соединений. Все это затрудняет выявление каждой фазы и приводит к сложной рентгенографической картине.

Литература

1. А. М. Голуб, В. И. Максин, А. А. Капшук. Тез. докл. II Всес. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Нальчик. 1974, стр. 127.
2. В. И. Максин. Канд. дис. Киев, 1975.
3. П. В. Клевцов, В. И. Максин, Р. Ф. Клевцова, А. М. Голуб. Кристаллография, 21, 759 (1976).
4. А. М. Голуб, В. И. Максин, А. А. Капшук, С. А. Кириллов. Ж. неорганической химии 21.2384 (1976).
5. П. М. Федоров. Канд. дис. М., 1975.
6. В. Н. Карпов, О. В. Сорокина, В. М. Пахомов, П. М. Федоров, Т. Я. Хандышко. Ж. неорганической химии, 16, 1713 (1971).
7. Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, М. М. Иванова. Ж. неорганической химии, 21, 1713 (1976).
8. В. Н. Карпов, Е. Я. Роде, О. В. Сорокина. Ж. неорганической химии, 16, 1735 (1971).
9. В. М. Мохосоев, В. И. Кривобок, С. О. Алейкина, Н. С. Жигулина, Г. Н. Кисель. Ж. неорганических материалов, 3, 1657 (1967).
10. Э. М. Новикова, А. А. Майер, Т. В. Кулакова. Ж. неорганических материалов, 9, 997 (1973).
11. П. В. Клевцов. Кристаллография, 15, 797 (1970).
12. Свойства элементов. Ч. I. Физические свойства. М., Металлургия, 1976, стр. 33.

Киевский орден Ленина
государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
4 января 1977 г.