

- 1981р. Клевцов П.В., Перепелиця О.П., Максим В.І.
Поліморфізм талій-рідкоземельних вольфраматів складу $TlLn(WO_4)_2$.
- 1981г. Клевцов П.В., Перепелиця А.П., Максим В.И.
Полиморфизм тиллий-редкоземельных вольфраматов состава $TlLn(WO_4)_2$.
- 1981y. Klevtsov P.V, Perepelytsya A.P., Maksin V.I.
Polimorphism of tallium-r.e.e. tungstates composition $TlLn(WO_4)_2$.

Для двойных вольфраматов $TlLn(WO_4)_2$, Ln-La-Lu, Y, обнаружено два структурных типа – α -KNd(WO₄)₂ для La і α -KY(WO₄)₂ для Ce-Lu, Y. Определены параметры элементарных ячеек.

Two structural types – α -KNd(WO₄)₂ with La and α -KY(WO₄)₂ with for $TlLn(WO_4)_2$ are discovered. Parameters of elementary cells are determinated.

Ключові слова: подвійні вольфрамати $TlLn(WO_4)_2$, Ln-La-Lu, Y, структурні типи, параметри комірок.

Ключевые слова: двойных вольфраматов $TlLn(WO_4)_2$, Ln-La-Lu, Y, параметры элементарных ячеек.

Key words: double tungstates $TlLn(WO_4)_2$, Ln-La-Lu, Y, structural types, parameters of cells.

КЛЕВЦОВ П. В., ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., МАКСИН В. И.

ПОЛИМОРФИЗМ ТАЛЛИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ СОСТАВА $TlLn(WO_4)_2$

Двойные вольфраматы $TlLn(WO_4)_2$ изоструктурны известным α - $KNd(WO_4)_2$ ($Ln = La$) и α - $KY(WO_4)_2$ ($Ln = Ce \div Ln, Y$). Плавятся в интервале температур 920 – 1015 °С. Перед плавлением претерпевают полиморфные превращения в β -структуры типа $CaWO_4(La)$, α - $KNd(WO_4)_2$ (Ce, Pr), $KY(MoO_4)_2$ (Nd), $\beta' = KY(WO_4)_2$ ($Eu \div Ln, Y$). Обнаружены метастабильные переходы $\beta \leftrightarrow \beta'$ в лантановом и неодимовом соединениях. Определены параметры элементарных ячеек.

Исходными объектами исследования служили рентгеноаморфные гидратированные двойные вольфраматы, полученные соосаждением из водных растворов [1], и кристаллические соединения $TlLn(WO_4)_2$ ($Ln = Y, La \div Lu$), синтезированные методом твердофазных реакций из $TlNO_3 + Ln_2O_3 + 4WO_3$ при температурах 700 – 900 °С [2]. Основные методы исследования: дифференциальный термический анализ (ДТА, прибор НТР-70), рентгено-фазовый анализ (аппараты УРС-50И и ДРОН-2) и высокотемпературная дифрактометрия (ВТД, аппарат ДРОН-0,5 с приставкой КРВ-1200).

Температуры фазовых переходов измерены по кривым нагревания ДТА. Полученные данные учитывались в опытах ВТД. Параметры элементарных ячеек вычислены из дифрактограмм, записанных с образцов, содержащих кристаллический кремний или германий в качестве эталона, и уточнены методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ. Закалку высокотемпературных фаз отдельных соединений проводили в воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы твердофазных спеков и обезвоженных и прокристаллизованных при высоких температурах соединений имеют при стандартных условиях одинаковое кристаллическое строение и не обнаруживают на кривых нагревания ДТА вплоть до точки плавления тепловые эффекты, которые могли бы быть вызваны полиморфными превращениями. На возможность существования структурного фазового перехода в отдельных соединениях непосредственно перед их плавлением указывало наличие на дифференциальных кривых нагревания ДТА дополнительного плеча или незначительное расщепление пика, отвечающего плавлению вещества. Наиболее отчетливое расщепление зафиксировано для таллий-иттриевого вольфрамата (рис. 1), а закалка образца $TlY(WO_4)_2$ от температуры плавления (частично подраславившегося) приводит к получению второй кристаллической модификации, отличной от стабильной при более низких температурах, что подтверждает полиморфизм данного соединения.

Другой способ получения высокотемпературной фазы в метастабильном, состоянии заключается в нагревании рентгеноаморфного соединения $TlY(WO)_2 \cdot 4H_2O$. В этом и в других рассматриваемых соединениях $TlLn(WO_4)_2 \cdot 4H_2O$ при нагревании фазовые переходы в более устойчивое состояние реализуются через последовательность все менее метастабильных фаз в соответствии с правилом ступеней Освальда. На рис. 1 приведены данные ДТА для Tl, Y -вольфрамата, одинаковые с другими аналогичными соединениями и отличающиеся от данных ДТА образцов, полученных твердофазным синтезом, дополнительными термоэффектами: одним эндотермическим (при 100 – 150 °С), связанным с удалением из соединения воды, и двумя экзотермическими (для иттриевого соединения в области 350 и 620 °С). Природа экзотермических эффектов изучена высокотемпературной дифрактометрией. Первый из них обусловлен переходом из рентген-оаморфного состояния в кристаллическое, а именно, в вышеупомянутую высокотемпературную модификацию (β).

Второй экзоэффект отвечает превращению из метастабильного состояния в стабильное ($\beta \rightarrow \alpha$).

Таким способом найдено, что двойные таллиевые вольфраматы со всеми редкоземельными элементами являются полиморфными и получены высокотемпературные модификации в метастабильном состоянии. Аморфные формы таллий-редкоземельных вольфрамов кристаллизуются при 300 – 450 °С. Переход из метастабильной в стабильную форму происходит в интервале 500 – 725 °С.

Температура $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода заметно повышается в ряду соединений $TlLn(WO_4)_2$ с увеличением порядкового номера Ln от Eu (520 °С) до Lu (725 °С). Эта группа соединений плавится в интервале 930 (Lu) – 1015 °С (Gd) и обладает одинаковым с $TlY(WO_4)_2$ структурным полиморфизмом.

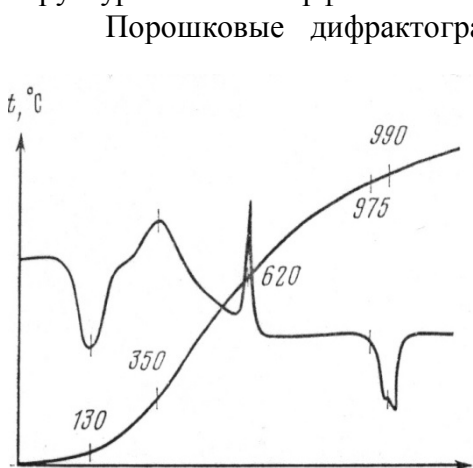


Рис. 1. Кривые нагревания ДТА рентгеноаморфного $TlY(WO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Порошковые дифрактограммы $\alpha-TlLn(WO_4)_2$ проиндексированы в моноклинной элементарной ячейке структурного типа $\alpha-KY(WO_4)_2$ (пространственная группа 12/c) с учетом интенсивностей отражений, полученных с монокристалла последнего соединения [3, 4]. Перед плавлением двойные вольфраматы с Ln = Y, Eu ÷ Lu переходят в модификацию [5], являющуюся в калий-редкоземельных аналогах (Ln = Sm ÷ Lu, Y), но данным [6], низкотемпературной метастабильной β' -фазой (тип β' - $KY(WO_4)_2$), в которую переходит при быстром охлаждении практически незакаляемая высокотемпературная β -модификация, изоструктурная с ромбическим $KY(MoO_4)_2$ [3].

Таким образом, двойные вольфраматы $TlLn(WO_4)_2$ с Ln = Eu ÷ Lu и Y образуют два изоструктурных ряда: один стабильный почти при всех температурах от комнатной до точки плавления, другой устойчив в узком температурном интервале непосредственно перед плавлением вещества. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ осуществляется с увеличением формульного объема элементарной ячейки на 11,7 (Eu) – 12,9 (Lu)%. Параметры элементарной ячейки и температуры плавления приведены в таблице

Существование модификаций типа β' - $KY(WO_4)_2$ можно было ожидать и в соседнем с этой группой Tl, Sm-вольфраме, также стабильном в структурном типе $\alpha-KY(WO_4)_2$ (по аналогии с изоструктурной группой K, Ln-вольфрамом с Ln = Sm ÷ Lu, все соединения которых обладают одинаковым между собой полиморфизмом). Однако дифракционную картину второй кристаллической модификации, полученной для $TlSm(WO_4)_2$, не удалось отнести ни к одному из известных среди двойных вольфрамов и молибдатов структурных типов.

Диапазон устойчивости структурного типа $\alpha-KY(WO_4)_2$ в ряду двойных вольфрамов Ln с Tl шире, чем с K. Все таллий-редкоземельные вольфраматы $TlLn(WO_4)_2$, за исключением первого (Ln = La), найдены изоструктурными, но полиморфизм соединений с Ce, Pr и Nd отличается от рассмотренного сменой структурных типов высокотемпературных фаз.

В $TlNd(WO_4)_2$, как и в $KLn(WO_4)_2$ с Ln = Sm ÷ Lu и Y, β -модификация найдена изоструктурной с $KY(MoO_4)_2$ [7] и при охлаждении испытывающей легко обратимые превращения в метастабильном состоянии (около 70 °С) и β' -фазу, обладающую, однако, иной (неизвестной) структурой.

Структурный тип моноклинного $\alpha-KNd(WO_4)_2$ [8] представляет β -модификацию Tl, Ce- и Tl, Pr-вольфрамов, а также $\alpha-TlLa(WO_4)_2$. В Tl, La-вольфраме он устойчив во всем интервале температур — от комнатной до температуры плавления.

Tl, Ce-вольфрамат в этом структурном типе также обладает высокой устойчивостью, что следует из экспериментальных данных. Методом твердофазных реакций соединение $TlCe(WO_4)_2$ синтезировано в модификации типа $\alpha-KNd(WO_4)_2$ и устойчиво в ней при нагревании: в опытах ДТА и ВТД (нагрев до температуры плавления 930 °С и выше и до 900 °С соответственно) превращения в твердой фазе не зафиксированы. В процессе

плавления и последующей кристаллизации образцы Tl, Се-вольфрамата приобретают стабильную структуру типа α -KY(WO₄)₂.

Структурные данные и температуры плавления TlLn(WO₄)₂

Ln	Модификация	Структурный тип	Вероятн. фед. гр.	Параметры элементарной ячейки				Z	d_x , г/см ³	$t_{пл}$, °C ± 15 °
				a, Å	b, Å	c, Å	β			
La	α	α -KNd(WO ₄) ₂	12/m	8,45	10,99	7,64	100°27'	4	8,04	940
	β	CaWO ₄	14 ₁ /a	5,46		12,29		2	7,63	
Ce	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,29	10,73	7,68	94°08'	4	8,22	920
	β	α -KNd(WO ₄) ₂	12/m	8,43	10,93	7,62	101°30'	4	8,14	
Pr	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,26	10,69	7,65	94°08'	4	8,32	950
	β	α -KNd(WO ₄) ₂	12/m	8,41	10,88	7,60	101°47'	4	8,24	
Nd	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,24	10,65	7,64	94°14'	4	8,41	970
	β	KY(MoO ₄) ₂	Pcan	18,64	5,23	8,13		4	7,10	
Sm	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,19	10,62	7,58	94°15'	4	8,62	985
Eu	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,18	10,59	7,58	94°14'	4	8,67	1000
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,88	10,47	7,84	94°47'	8	7,76	
Gd	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,17	10,56	7,56	94°14'	4	8,79	1015
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,89	10,44	7,82	94°51'	8	7,85	
Tb	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,15	10,50	7,55	94°13'	4	8,89	995
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,89	10,41	7,81	94°54'	8	7,91	
Dy	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,13	10,47	7,53	94°11'	4	8,98	1000
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,88	10,38	7,80	94°56'	8	7,98	
Ho	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,13	10,44	7,53	94°16'	4	9,05	980
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,90	10,32	7,78	95°00'	8	8,06	
Y	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,12	10,46	7,53	94°14'	4	8,25	975
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,89	10,35	7,78	94°47'	8	7,33	
Er	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,12	10,42	7,52	94°10'	4	9,11	980
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,89	10,28	7,77	94°55'	8	8,11	
Tm	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,10	10,39	7,50	94°05'	4	9,20	960
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,91	10,25	7,75	95°02'	8	8,17	
Yb	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,10	10,36	7,49	94°05'	4	9,27	935
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,90	10,23	7,75	95°02'	8	8,22	
Lu	α	α -KY(WO ₄) ₂	12/c	8,10	10,33	7,48	94°05'	4	9,36	930
	β	β' -KY(WO ₄) ₂	P2/c	17,91	10,20	7,74	95°02'	8	8,28	

Структурное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ (α -KNd(WO₄)₂ $\rightarrow$ α -KY(WO₄)₂) в TlPr(WO₄)₂ протекает уже при 500 °C с заметной, хотя и малой, скоростью. После отжига при 650 °C в течение 5 ч α -модификация в образце, судя по рентгеновской дифрактограмме, значительно преобладает.

Причину замедленных процессов превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в Tl, Pr- и особенно в Tl, Се-вольфрамата можно усматривать в близости кристаллоструктурного и энергетического состояния обеих модификаций. Известно, что структуры этих модификаций тесно связаны между собой и являются производными структуры шеелита, CaWO₄ [9]. Из таблицы видно, что значения параметров и объемов их элементарных ячеек аналогичны. Так, при комнатной

температуре для $\text{TlCe}(\text{WO}_4)_2$ превышение объемной элементарной β -ячейки над объемом ячейки α -формы составляет 1 %.

Можно полагать, что различие в энергиях решеток α - и β -структур минимально в Tl, Се-вольфрамите, так как Се в ряду редкоземельных элементов является граничным элементом, разделяющим области стабильности той и другой модификации при относительно низких температурах: для Се и всех более мелких Ln устойчив типа α -KY(WO₄)₂, а более крупного La-типа α -KNd(WO₄)₂.

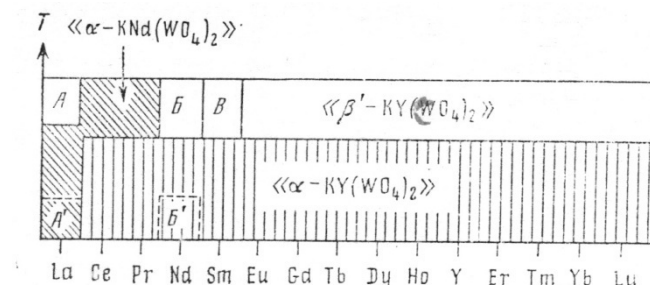


Рис.2. Структурные типы $\text{TlLn}(\text{WO}_4)_2$

Анализ всех известных соединений $\text{M}^+\text{Ln}^{3+}(\text{WO}_4)_2$, кристаллизующихся в этих структурных типах, позволяет сделать заключение об определяющей роли соотношения ионных радиусов катионов M^+ и Ln^{3+} в формировании конкретного типа. В структурном типе α -KNd(WO₄)₂ кристаллизуются также α -KLn(WO₄)₂ (Ln = La ÷ Pr), β -RbLa(WO₄)₂ и α -AgLn(WO₄)₂ (Ln = Ce ÷ Lu). С α -KY(WO₄)₂ изоструктурны α -KL(WO₄)₂ (Ln = Sm ÷ Lu) и α -RbLn(WO₄)₂ (Ln = La ÷ Yb) [9]. В соответствии с системой ионных радиусов [12] во всех случаях структура типа α -KLn(WO₄)₂ образуется при соотношении $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Ln}^{3+}} \geq 1,39$, а α -KNd(WO₄)₂ – при $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Ln}^{3+}} < 1,39$. Последний структурный тип при соотношении, равном или несколько больше 1,39 стабилен только при высоких температурах (α -модификации).

Фазовые переходы в $\text{TlLa}(\text{WO}_4)_2$ аналогичны переходам в изоструктурных соединениях $\text{M}^+\text{Ln}(\text{WO}_4)_2$ с $\text{M} = \text{K}$ и Ag : [10, 11]. Высокотемпературная шеелитовая модификация легко закаляется, а при недостаточно быстром охлаждении, очевидно, реализуется переход в искаженную шеелитовую (β' , тип CaWO_4 -d [9]), сопровождающийся упорядочением в структуре катионов Tl^+ и La^{3+} . На этот переход указывают перераспределение интенсивностей и расщепления (слабо разрешенные) отдельных рефлексов на рентгеновских дифрактограммах.

Схема обнаруженных в таллий-редкоземельных вольфраматах полиморфных модификаций изображена на рис. 2.

Литература

1. Максин В. И., Голуб А. М., Кириллов С. А. Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, с. 2702.
2. Голуб А. М., Максин В. И. Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 566.
3. Клевцов П. В., Козеева Л. П., Клевцова Р. Ф. Ж. неорганических материалов, 1968, т. 4, с. 1147.
4. Борисов С. В., Клевцова Р. Ф. Кристаллография, 1968, т. 13, с. 517.
5. Польщикова З. Я., Трунов В. К. Ж. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 268.
6. Клевцов П. В., Козеева Л. П., Харченко Л. Ю., Павлюк А. А. Кристаллография, 1974, т. 19, с. 552.
7. Клевцова Р. Ф., Борисов С. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 1333.
8. Клевцова Р. Ф., Волкова Л. М. Кристаллография, 1972, т. 17, с. 859.
9. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. Ж. структурной химии, 1977, т. 18, с. 419.
10. Клевцов П. В., Козеева Л. П., Харченко Л. Ю. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 1210.
11. Клевцов П. В., Максин В. И., Клевцова Р. Ф., Голуб А. М. Кристаллография, 1976, т. 21, с. 759.
12. Shannon R.D. Acta Crystallogr., 1976, v. A32, p. 751.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР
Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
7.VII.1982

Надійшла _____ 2013р Клевцов П.В., Перепелиця А.П., Максін В.І.
Журнал прикладной химии. 1983. Т. 28. № 11. с. 2789-2792.

Клевцов П.В., Перепелиця А.П., Максін В.І.