

- 1985р. Перепелиця О.П., Іщенко В.М., Артеменко М.В., Пищай І.Я., Фоменко В. В., Прищеп М.М.
Синтез монокристалів гідратів подвійних вольфраматів двох одновалентних катіонів.
- 1985г. Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Артеменко М.В., Пищай И. Я., Фоменко В.В., Прищеп Н.Н.
Синтез монокристаллов гидратов двойных вольфраматов двух одновалентных катионов.
- 1985y. Perepelytsya A. P., Ischenko V. N., Artemenko M. V., Pyschay I. Ia., Fomenko V. V., Pryshep N. N.
Syntesis of monocrystals hydrates of double tungstates two onevalent cations.

Випаровування водних розчинів вольфраматів літію і калію або рубідію; натрію і калію або рубідію, або цезію одержані монокристали гідратованих сполук, вивчена їх термічна стійкість.

Испарением водных растворов вольфраматов лития и калия или рубидия; натрия и калия или рубидия, или цезия получены монокристаллы гидратированных соединений, изучена их термическая устойчивость.

Monocrystals of hydrate compounds are prepared by evaporation of aqueous solutions tungstates of lithium and kalium or rubidium; natrium and kalium or rubidium, or cesium. Its thermal stability is learned.

Ключові слова: випаровування, водні розчини, монокристали, подвійні вольфрамати одновалентних катіонів, термічна стійкість.

Ключевые слова: испарение, водные растворы, монокристаллы, двойные вольфраматы одновалентных катионов, термическая устойчивость.

Keywords: evaporation, water solutions, monocrystals, double tungstates of onevalent cations, thermal stability.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 30

1985

Вып. 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.77

**ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., ИЩЕНКО В. П., ПИЩАЙ И. Я.,
ФОМЕНКО В. В., ПРИЩЕП Н.Н.**

**СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРАТОВ ДВОЙНЫХ
ВОЛЬФРАМАТОВ ДВУХ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ**

Изотермическим испарением водных растворов вольфраматов лития с калием и рубидием, а также натрия с калием, рубидием и цезием получены монокристаллы гидратированных соединений, установлен их химический состав, изучена термическая устойчивость.

Соединения типа LiMWO_4 , где M – Rb, Cs, перспективны для новой техники в связи с их физическими свойствами [1, 2]. Уже получены монокристаллы $\text{LiRbWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и LiCsWO_4 , данных о получении монокристаллов таких же соединений с другими щелочными металлами в литературе нет.

Среди безводных поликристаллических соединений известны двойные вольфраматы двух различных одновалентных катионов, например литий-калиевый вольфрамат, который плавится конгруэнтно при $632\text{ }^\circ\text{C}$ [3, 4], соединения NaKWO_4 и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{WO}_4$, плавящиеся инконгруэнтно при 647 и $648\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, а также литий-рубидиевый и литий-цезиевый вольфраматы [5, 6].

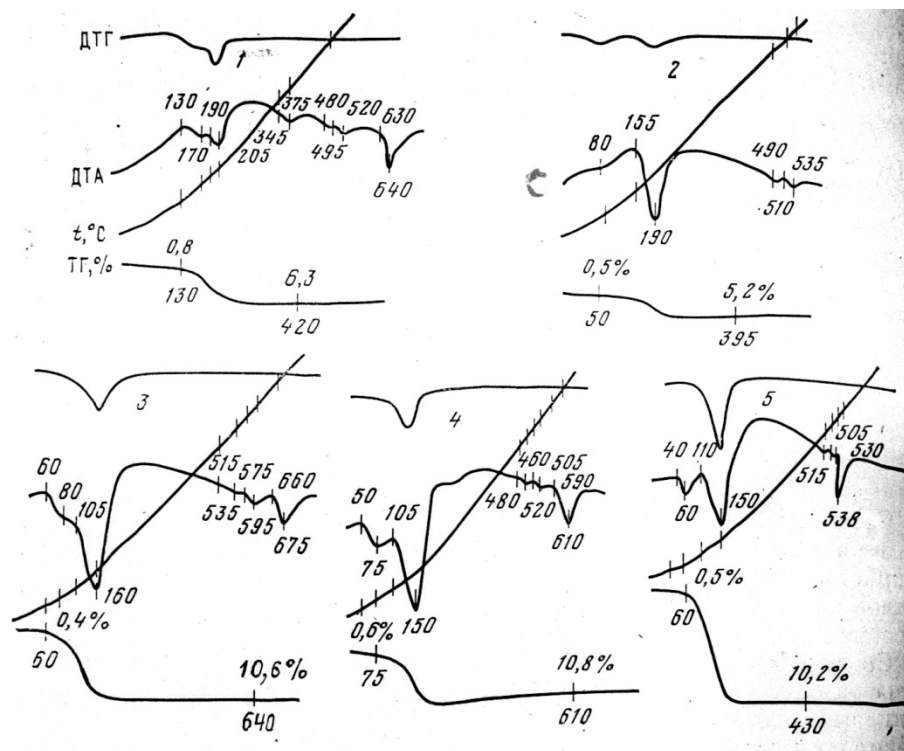
Сведения о двойных вольфраматах натрия с рубидием и цезием и получении их монокристаллов нами в литературе не обнаружены.

Цель настоящей работы — получение монокристаллов двойных вольфраматов двух различных одновалентных щелочных металлов и изучение их термической устойчивости.

Результаты химического анализа двойных вольфраматов различных одновалентных катионов

Соединение	Найдено, %			
$\text{LiKWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Li – 1,9;	K – 12,7;	W – 58,2;	H_2O – 5,9
$\text{LiRbWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Li – 2,1;	R – 22,3;	W – 51,4;	H_2O – 4,8
$\text{Na}_{1,5}\text{K}_{0,5}\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na – 9,3;	K – 5,6;	W – 54,5;	H_2O – 10,5
$\text{Na}_{1,5}\text{Rb}_{0,5}\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na – 9,1;	Rb – 10,8;	W – 51,2;	H_2O – 10,3
$\text{Na}_{1,5}\text{Cs}_{0,5}\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na – 9,4;	Cs – 16,8;	W – 47,6;	H_2O – 10,1
Соединение	Вычислено, %			
$\text{LiKWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Li – 2,22;	K – 12,54;	W – 58,94;	H_2O – 5,76
$\text{LiRbWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Li – 1,94	R – 23,86;	W – 51,31;	H_2O – 5,03
$\text{Na}_{1,5}\text{K}_{0,5}\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na – 10,2;	K – 5,78;	W – 54,41;	H_2O – 10,20
$\text{Na}_{1,5}\text{Rb}_{0,5}\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na – 9,55;	Rb – 11,83;	W – 50,91;	H_2O – 9,98
$\text{Na}_{1,5}\text{Cs}_{0,5}\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na – 8,96;	Cs – 17,27;	W – 47,77;	H_2O – 9,36

Для синтеза использованы вольфраматы различных щелочных металлов, полученные из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Стехиометрические смеси вольфраматов растворяли в воде, полученные растворы переливали в стеклянные бюксы емкостью 50 мл, которые выдерживала к эксикаторе над гидроксидом калия или на открытом воздухе при $18 - 20\text{ }^\circ\text{C}$. Через 7 – 12 дней выпадали монокристаллы гидратированных соединений, которые отделяли декантацией. Соединения, содержащие литий, получены



Дериватограммы LiKWO₄·H₂O (1), LiRbWO₄·H₂O (2), Na_{1,5}K_{0,5}WO₄·2H₂O (3), Na_{1,5}Rb_{0,5}WO₄·2H₂O (4), Na_{1,5}Cs_{0,5}WO₄·2H₂O (5)

в виде продолговатых объемных кристаллов, а содержащие натрий – в виде тонких вытянутых иголок.

Содержание кристаллизационной воды в полученных соединениях определяли нагреванием их при 200 °С до постоянной массы.

Химический анализ на содержание щелочных металлов выполнен атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре СФПА-4, а вольфрам – весовым методом путем осаждения вольфрамовой кислоты. Дериватограммы полученных кристаллогидратов сняты на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей (навески соединений – 0,24 – 0,53 г, материал тигля – платина, скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА – 1/10).

Судя по результатам химического анализа (см. таблицу), полученные монокристаллы имеют стехиометрический состав.

Дериватограммы кристаллогидратов представлены на рисунке. Кристаллогидрат литий-калиевого вольфрамата теряет всю содержащуюся в нем воду при нагревании до 205 °С, эндозффект при 345 – 375 °С вызван полиморфным превращением, а при 630–640 °С – плавлением, что согласуется с данными [4].

Литий-рубидиевый вольфрамат при нагревании отщепляет воду, начиная с 50 °С, разложение основной массы кристаллогидрата происходит при 155 – 190 °С, незначительные перегибы кривой ДТА при 490 – 535 °С могут быть связаны с фазовыми превращениями.

Кристаллогидраты натрий-калиевого, натрий-рубидиевого и натрий-цезиевого вольфраматов отличаются от известных аналогичных соединений с литием другим соотношением между щелочными металлами и большим содержанием кристаллизационной воды, отщепление которой происходит в две ступени: первая – при 40 – 80 °С, а вторая – при 105 – 160 °С. Эндозффекты в интервалах 660 – 675, 590 – 610, 530 – 538 °С для калиевого, рубидиевого и цезиевого соединений соответственно обусловлены плавлением.

Рентгенофазовый анализ (установка ДРОН УМ1, медное излучение) показал, что литиевые и натриевые двойные вольфраматы образуют две различные изоструктурные группы соединений.

Следует отметить, что на открытом воздухе из всех полученных монокристаллов вода сравнительно легко «выветривается», вследствие этого прозрачные монокристаллы постепенно мутнеют, что особенно характерно для натриевых двойных вольфраматов.

Литература

1. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф., Александров К. С. Химия и технология молибдена и вольфрама. Тезисы. Ташкент. 1980, с. 85.
2. Aleksandrow K. S., Anistratov A. T., Klevtsov P. V., Kruglih A. V., Voronov V. N. Phys. stat. sol. (a), 1981, v. 67, p. 377.
3. Mellor J. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. V. XI. London, New York, Toronto, 1981, p. 781.
4. Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П., Луцик В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978, с. 206, 215.
5. Посыпайко В. И., Трунин А. С., Штер Г. Е. Ж. неорганической химии, 1975, т. 20, № 6, с. 1664.
6. Боеодухова И. А., Дробашева Т. И. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 3, с. 764.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
18.04.1984

Надійшла _____ 2013р. Журнал неорганической химии 1985. Т. 30. с. 1589-1591

Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Артеменко М.В., Пищай И. Я., Фоменко В.В., Прищеп Н.Н.