

ПОДВІЙНІ ВОЛЬФРАМАТИ ДЕЯКИХ РЗЕ ТА ЛУЖНИХ МЕТА

А. М. Голуб, В. І. Максін, О. П. Перепелиця

Вольфрамати РЗЕ застосовуються як активатори та робоче середовище монокристалів в оптичних квантових генераторах [1, 2]. Керамічний метод їх одержання, переважно застосовуваний до останнього часу не завжди дає надійні результати.

Матеріали вищої якості можна одержати з розчинів. Відомості про подвійні вольфрамати скандію та лужних металів у літературі не виявили. У цьому повідомленні вивчено умови синтезу подвійних вольфраматів скандію, ітрію та деяких лантаноїдів, з одного боку, та лужних металів – з другого, з водних розчинів.

Як вихідні речовини використали нітроти скандію, ітрію та ербію. Вольфрамати лужних металів одержували спіканням M_2CO_3 з WO_3 . Концентрації нітратів РЗЕ встановлювали ваговим та комплексонометричним способом [3], аналізували вольфрамати ваговим методом [4], лужні метали визначали на полум'яному фотометрі типу «Цейс».

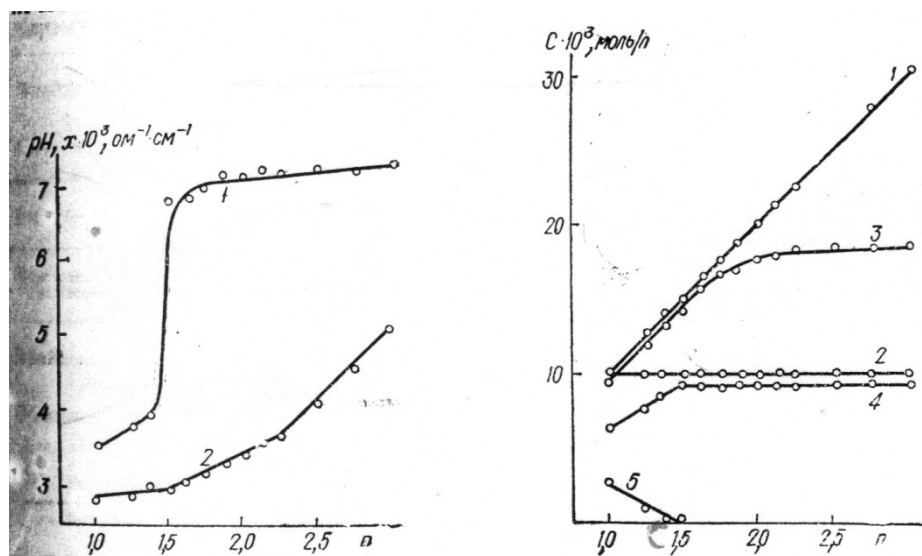


Рис. 1. Зміна рН середовища (1) та питомої електропровідності (2) рідких фаз залежно від складу системи: $Sc(NO_3)_3 - Na_2WO_4 - H_2O$.

Рис. 2. Результати аналізу рідких та твердих фаз у системі $Sc(NO_3)_3 - Na_2WO_4 - H_2O$: 1, 2 – загальна концентрація WO_4^{2-} і Sc^{3+} в системі; 3, 4 – спад концентрації WO_4^{2-} і Sc^{3+} у твердій фазі; 5 – концентрація Sc^{3+} у рідкій фазі.

Для дослідів готували розчини із сталим вмістом $R(NO_3)_3$ та поступово зростаючою кількістю M_2WO_4 у співвідношенні $[WO_4]:[R] = 0,5:5$ (n). Концентрації компонентів розчинів мали порядок $10^{-2}-10^{-3}$ моль/л. Для встановлення рівноваги суміші системи з нітратом скандію витримували 30 днів системи з нітратом ітрію — 20 днів при перемішуванні. Після досягнення рівноваги в системах $R(NO_3)_3 - M_2WO_4 - H_2O$, де $M - Na, K, Rb$, а $R - Sc$ визначали рН (на ЛПУ-01) та питому електропровідність розчинів, а також кількість в них окремих компонентів (M^+ , R^{3+} , WO_4^{2-}). Результати досліджень наносили на графік властивість — n.

Тверді фази після відокремлення від маточника промивали водою, сушили на повітрі та аналізували. Для цього 0,2 – 0,5 г речовини обробляли 60 мл 0,5-мол. HNO_3 розчин упарювали більше, ніж наполовину, відфільтровували вольфраматову кислоту, промивали 2-3%-ним розчином HNO_3 сушили і прожарювали при 800° до сталої маси. У фільтраті комплексонометрично визначали вміст РЗЕ.

Одержані сполуки досліджували методами термографії (на пірометрі Курнакова ФРУ-64) та рентгенографії (метод Дебая) на установці УРС-70.

Фізико-хімічний аналіз систем $R(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ дає змогу визначити не лише загальну зміну йонного балансу, а й склад осаджуваних вольфраматів. Оскільки результати, одержані нами, за винятком з $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, досить близькі, ми наводимо графічну залежність лише для системи $\text{Se}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.). Зміна рН, як і питома електропровідність рідких фаз, вказують на утворення $\text{Se}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (обидва згини відповідають $n = 1,5$). Крім того, на кривій електропровідності є згин при $n = 2,3$, що можна пояснити утворенням $\text{NaSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot g\text{H}_2\text{O}$.

Як видно з рис. 2, 3, хімічний аналіз рідких і твердих фаз підтверджує утворення простого вольфрамату при $n = 1,5$ та подвійного при $n = 2,3$. В інтервалі між цими сполуками утворюється суміш $\text{Se}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NaSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Відміна система $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ від інших аналогічних систем виявляється в тому, що за умов, які зазначалися вище $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ не утворюється.

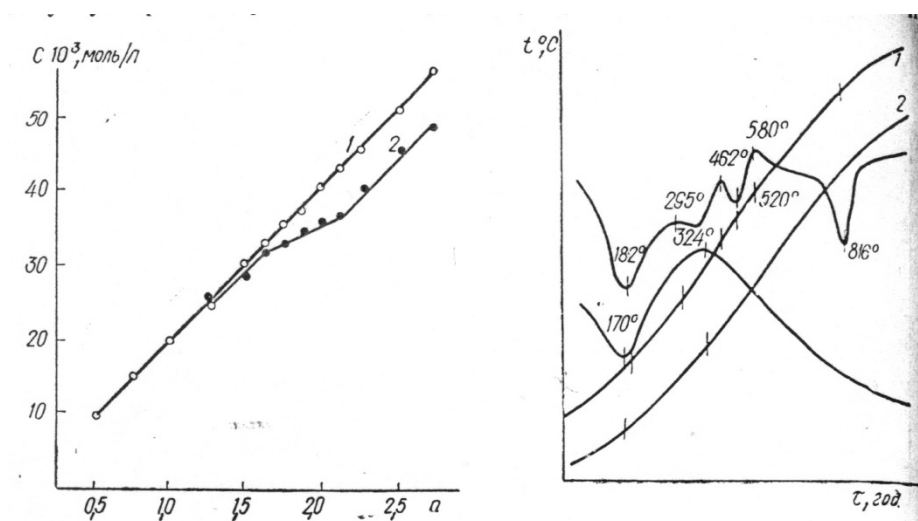
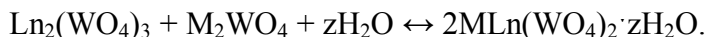


Рис. 3. Зміна концентрації натрію в рідкій фазі системи $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:
1 – створена; 2 – фактична.

Рис. 4. Термограми $\text{NaSc}(\text{WO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) та $\text{KY}(\text{WO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2).

Синтез подвійних вольфраматів РЗЕ та лужних металів проводили з урахуванням того, що їх утворення перебігає у дві стадії. Спочатку утворюється $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, здатний взаємодіяти з надлишками вольфрамату лужного металу за схемою



Через низьку розчинність $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ рівновага у системі встановлюється повільно.

Синтез подвійних вольфраматів, крім $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 \cdot y'\text{H}_2\text{O}$, проводили за умов, виявлених при фізико-хімічному дослідженні систем (табл. 1).

Термографічне вивчення подвійних вольфраматів показало, що ці сполуки за своєю термічною стійкістю схожі в рядах: $\text{NaSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{KSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot x_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot x_3\text{H}_2\text{O}$ (1-й ряд), $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 \cdot y_1\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MY}(\text{WO}_4)_2 \cdot y_2\text{H}_2\text{O}$ (2-й ряд), $\text{MEr}(\text{WO}_4)_2 \cdot z_1\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} - \text{K} - \text{Rb}$ (3-й ряд). Останні два ряди між собою дуже близькі. Термограми для подвійних вольфраматів у межах одного ряду відмінні величинами термічних ефектів та значеннями температур.

Як видно з рис. 4, глибокі ендотермічні ефекти при 182, 190, 200 ° відповідно для $\text{NaSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbSe}(\text{WO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ зумовлені відщепленням основної маси кристалізаційної води. Решта води втрачається при 350, 373 ° (для кожної сполуки відповідно). Ендоефекти для подвійних вольфраматів при 520, 525, 615, 816, 834 ° вказують

на відщеплення залишкової води. Екзоєфекти на термограмах подвійних вольфраматів скандію з натрієм, калієм та рубідієм при 462 і 580 °, 468 і 590 °, 468 і 653 ° вказують на утворення кристалічної структури.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу подвійних вольфраматів деяких РЗЕ та лужних металів

Формула сполуки	NaSe(WO ₄) ₂ ·5H ₂ O		KSe(WO ₄) ₂ ·4H ₂ O		RbSe(WO ₄) ₂ ·4,5H ₂ O		NaY(WO ₄) ₂ ·3H ₂ O	
Компоненти, що визначаються	Sc ³⁺	WO ₄ ²⁻	Sc ³⁺	WO ₄ ²⁻	Sc ³⁺	WO ₄ ²⁻	Y ³⁺	WO ₄ ²⁻
Знайдено, %	6,65 6,68	76,09 75,95	7,06 6,96	76,7 76,53	6,18 6,23	71,25 70,80	13,44 13,71	75,25 75,46
Обчислен, %	6,79	75,8	6,83	76,20	6,28	70,20	13,58	75,60
Формула сполуки	KY(WO ₄) ₂ ·4H ₂ O		RbY(WO ₄) ₂ ·2H ₂ O		KEr(WO ₄) ₂ ·2H ₂ O		RbEr(WO ₄) ₂ ·H ₂ O	
Компоненти, що визначаються	Y ³⁺	WO ₄ ²⁻	Y ³⁺	WO ₄ ²⁻	Er ³⁺	WO ₄ ²⁻	Er ³⁺	WO ₄ ²⁻
Знайдено, %	13,05 12,95	70,86 70,71	12,59 12,72	70,75 71,35	23,05 22,85	66,05 66,63	21,75 21,94	65,10 65,52
Обчислен, %	12,82	71,18	12,58	70,53	22,72	67,0	21,83	64,71

Таблиця 2

Результати розшифровки дебаєграми NaSe(WO₄)₂

I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
0,5	4,8340	2	2,6473	1,5	1,9147
0,5	4,2786	1	2,6010	2,5	1,7675
0,5	4,0736	1	2,4175	3	1,7325
5	3,8359	1,	2,3258	1,5	1,6822
1,5	3,6346	0,5	2,2304	0,5	1,6597
1	3,2066	3,5	2,1392	1	1,6293
5	2,9075	0,5	2,0600	1,5	1,5732
1	2,7505	1	1,9903	0,5	1,5209

Термограми солей MR(WO₄)₂ · xH₂O, де M-Na, K, Rb, а R-Y, Er мають по одному ендо- і екзоєфекту. Ендоефекти для NaY(WO₄)₂ · 3H₂O, KY(WO₄)₂ · 4H₂O, RbY(WO₄)₂ · 2H₂O, KEr(WO₄)₂ · 2H₂O, RbEr(WO₄)₂ · H₂O спостерігаються відповідно при 170, 130, 140 і 150° та зумовлені відщепленням кристалізаційної води. Екзоєфекти на термограмах зазначених сполук зумовлені утворенням впорядкованої структури.

Як видно з наших даних, збільшення радіуса лужного металу в ряду подвійних солей скандію сприяє підвищенню температур утворення кристалічної структури. Аналогічна послідовність спостерігається і для солей ербію; для вольфраматів ітрію такої закономірності не виявлено. Сполуки скандію відрізняються від ітрієвих більшим вмістом води. Сполуки, виділені з розчинів, не дають дифракційних відображень. Тому зразки знімали (на відфільтрованому Cu-K_α-випромінюванні) після прогрівання їх при температурах екзоєфектів (300-600°) протягом 2 годин. У табл. 2 наведено інтенсивності ліній та міжплощинні відстані для NaSe(WO₄)₂.

Розшифровка дебаєграм показала, що подвійні вольфрамати лужних металів і скандію між собою не ізоструктурні. Відмінні структури мають також подвійні вольфрамати ітрію з різними лужними металами NaY(WO₄)₂ кристалізується в структурні типи шееліту [6], KY(WO₄)₂ - у моноклінній сингонії [7]; KY(WO₄)₂ та KEr(WO₄)₂, RbY(WO₄)₂ та RbEr(WO₄)₂ ізоструктурні. Виходячи з дебаєграм NaSe(WO₄)₂, KSc(WO₄)₂ та RbSc(WO₄)₂, можна зробити висновок, що останні своєю структурою відрізняються від аналогічних сполук ітрію та ербію.

Крім того, на основі даних, одержаних при дослідженні систем R(NO₃)₃M₂WO₄·H₂O, де R-Se, Y, Dy, Ho, Er, а M—Na, K, Rb, Cs ми синтезували подвійні вольфрамати рідкісноземельних елементу ітрієвої групи (Cd—Ln) і лужних металів (Na, K, Rb, Cs). Виділені сполуки досліджено за допомогою рентгенофазового, диференціального термічного та хімічного аналізів.

Аналіз термограм і дериватограм усіх водних подвійних вольфраматів дає підставу зробити висновок, що практично вся вода, що ВХОДИТЬ до структури цих сполук, втрачається при нагріванні до 150—200°. Утворення упорядкованої кристалічної структури відбувається в широкому інтервалі температур 500—800°, причому температури кристалізації зростають від натрієвих (500—600°) до калієвих солей (700—800°). Упорядкована структура солей рубідію та цезію утворюється в інтервали 650—700°.

Рентгенографічні дані зразків, прожарених протягом 2 год. при температурах, які на 100—200° вищі від температур екзофектів, дають змогу говорити про ізоструктурність подвійних вольфраматів метал ітрієвої групи всіх солей натрію з одного боку, і солей калію — з другого. Подвійні вольфрамати металів ітрієвої групи з рубідієм і цезієм у структурному відношенні відрізняються від сполук з калієм, і, за попередні даними, кристалізуються в кількох типах структур.

Література

1. А. А. Каминский, В. В. Осико, Неорг. мат-лы, 2, 2049 (1965).
2. А. М. Голуб, Рідкісноземельні елементи, Вид-во Київського університету, 1965, стор. 129.
3. В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, Изд-во Томского ун-та, 1961.
4. А. И. Бусев, В. Г. Танцова, В. М. Иванова, Практическое руководство аналитической химии редких элементов, «Химия», М., 1966.
5. В. И. Спицин, ЖОХ, 17, 11 (1947).
6. М. В. Мохосоев, В. И. Кривобок, С. М. Алейкин, И. С. Шигулин, И. Г. Кисель, Неорг. мат-лы, 3, 1657 (1967).
7. В. К. Вальцев, А. К. Куприянов а, З. А. Гранкина, Неорг. мат-лы, 4, (1968).

Київський державний університет
ім. Т. Г. Шевченка

Надійшла
9 квітня 1970 р.