

УДК 548.55+546.682'765

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. Ю. ХАРЧЕНКО, П. В. КЛЕВЦОВ, Т. М. ПОЛЯНСКАЯ

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОКСИВОЛЬФРАМАТ-ХЛОРИДОВ СОСТАВА
 $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3 (\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 20 V 1969)

Исследование условий гидротермального синтеза кристаллов щелочно-редкоземельных вольфраматов и редкоземельных оксивольфраматов, проводившееся нами в водных растворах хлоридов щелочных металлов и аммония, а также детальное изучение синтеза в некоторых хлоридных системах, содержащих окислы празеодима и вольфрама ⁽¹⁾, привело к получению новой группы соединений, в состав которой входят, кроме р.з.э. и вольфрама, анионы хлора. В настоящее время в этой группе можно выделить уже два типа кристаллических вольфрамат-хлоридов:

1. LnWO_4Cl для La, Ce, Pr и Nd.
2. $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl} (\text{Ln}_2\text{WO}_6 \cdot \text{LnCl}_3)$ для Ce, Pr и Nd.

Первый тип этих соединений описан нами в работе ⁽²⁾. Данное сообщение посвящено соединениям состава $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$.

Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились в стандартных автоклавах из нержавеющей стали с самоуплотняющимся затвором. В качестве реакционных сосудов использовались титановые вкладыши. Шихта загружалась в виде смесей $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1$ (мольные отношения) или их спеков. Соотношение шихта : растворитель составляло 1 : 5 и 1 : 10 (весовые отношения).

Соединения $\text{Ln}_2\text{WO}_6\text{Cl}_3$ для празеодима и неодима образуются в 5% хлористого аммония и в смешанных растворах 20% $\text{LiCl} + 10\% \text{NH}_4\text{Cl}$ и 20% $\text{KCl} + 5\% \text{NH}_4\text{Cl}$ в широком интервале температур: 500—600° в первых двух случаях и 450—600° — в последнем (заполнение автоклавов в зависимости от температуры менялось от 70 до 40%). Кроме того, оксивольфрамат-хлориды для церия и неодима были получены в растворах хлоридов щелочноземельных металлов (20—35% MgCl_2 и 20% CaCl_2) при температуре 550° и заполнении автоклава 60%.

Проведенные опыты по кристаллизации этих соединений из раствора в расплаве показали, что оксивольфрамат-хлориды могут кристаллизоваться не только в закрытых водных системах при повышенных температурах и давлениях, но и при атмосферном давлении и отсутствии воды. В качестве растворителя в этом случае использовался безводный хлористый литий,

Таблица 1

Грань	Углы нормалей с осями координат, град.				Число граней	hkl	Форма роста
	+x	+y	+z	+z			
1	30	90	150	90	6	10 $\bar{1}$ 0	Призма гексагональн. » Дипирамида гексагональн.
2	0	120	120	90	6	2 $\bar{1}$ 10	
3	61	90	119	33	12	10 $\bar{1}$ 1	

шихтой служили спеки средних вольфраматов состава $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$. Максимальная температура, при которой опыт выдерживался около 10 час., составляла 800° , скорость охлаждения 3° в час в интервале $800-600^\circ$ ниже 10° в час. Соотношение шихта : растворитель в мольных долях составляло $\sim 1 : 50$.

Монокристаллы $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ имеют вид либо удлинённых гексагональных призм, либо тонких гексагональных пластинок. Размер монокристаллов до 1–2 мм. Чаще оксивольфрамат-хлориды кристаллизуются в виде сростков игольчато-призматических кристаллов или пластинок, размер сростков 2–5 мм. Оптико-гонометрические измерения монокристаллов показали, что они относятся к классу L_6PC . Формы роста кристаллов $\text{Pr}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ приведены в табл. 1. Наиболее развиты грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$. Отношение параметров элементарной ячейки $c/a = 0,57$.

Химическая формула соединения $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ установлена на основе химического анализа и расшифровки его кристаллической структуры (3). В соединении найдены вольфрам, р.з.э. и хлор. Результаты анализа неодимового оксивольфрамат-хлорида: Nd 51,9% (вычислено 52,7%), W 23,4% (вычислено 22,5%), Cl 12,3% (вычислено 13,0%). Количественным анализом на щелочные металлы установлено, что они не входят в соединение. По данным и.к. спектроскопии вода в соединении не содержится.

По дебаеграммам установлена изоструктурность соединений $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ для церия, празеодима и неодима. В табл. 2 приведены результаты расчета порошковой рентгенограммы для $\text{Pr}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$, снятой на дифрактометре УРС-50 на $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Параметры элементарной ячейки этого соединения, полученные из рентгенограмм качания и вращения и уточнённые на ЭВМ по данным порошковой дифрактограммы по программе (4), $a = 9,314$, $c = 5,369$ Å.

Характер смещения линий на порошковых дифрактограммах исследованных соединений $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ указывает на увеличение параметров эле-

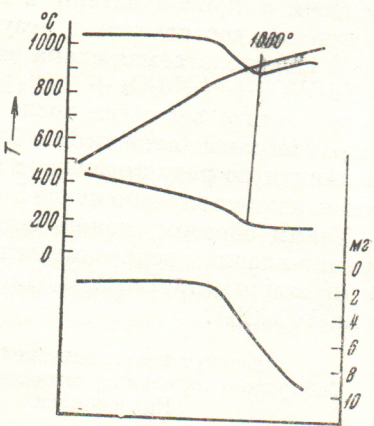


Рис. 1. Кривые нагревания дифференциального термического и термогравиметрического анализа кристаллов $\text{Nd}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$

Таблица 2
Рентгенографические данные для $\text{Pr}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$

<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀
100	8,10	25	400}	2,015	40	213	1,542	15
110	4,61	4	212}			420	1,522	
101	4,46	5	302}			322		
200	4,05	10	401}	1,896	16	303	1,488	5
111	3,524	40	230	1,848	11	412	1,468	4
201	3,230	43	410}	1,758	27	421	1,465	12
210	3,050	39	222}			510	1,446	13
300}	2,683	38	231}			511}	1,393	7
002}			103	1,743	33	313}		
211	2,645	100	312	1,713	7	004}		
301	2,403	4	113	1,669	8	403}	1,339	4
310	2,232	20	203	1,635	8	422}	1,322	4
221	2,136	4	500}	1,604	7	104}		
311	2,059	5	402}					

ментарной ячейки в ряду от Nd к Cl, в соответствии с увеличением ионного радиуса Ln^{3+} .

Поведение соединений $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ при нагревании на воздухе изучалось на дериватографе. Было показано, что они являются довольно устойчивыми веществами, в отличие от LnWO_4Cl : их разложение начинается лишь при 1000° (а LnWO_4Cl при 570°) и протекает довольно медленно, причем на термической кривой эффект очень слабый и обнаруживается в основном по аналогии с кривой потери в весе (рис. 1). Окончательное разложение соединения достигается в результате 5-часового прокаливания его при 1100° . Предполагаемая схема разложения соединений $\text{Nd}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{WO}_6 + \frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{Cl}_2\uparrow$ подтверждена данными рентгенографического анализа вещества после прокаливания его при 1100° : все линии на дифрактограмме относятся к Nd_2WO_6 (преобладающая фаза) и Nd_2O_3 . Вычисленная по реакции потеря при прокаливании составляла 10,1%, экспериментально получено после 5-часового прокаливания 9,9%.

Таким образом, можно считать, что два указанных выше оксивольфрамат-хлорида редкоземельных элементов являются производными 1:2-оксивольфрамата $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (Ln , WO_4Cl) и 1:1-оксивольфрамата $\text{Ln}_2\text{WO}_6 \cdot (\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3)$.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
19 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Ю. Харченко, П. В. Клевцов, Кристаллография, 14, № 5 (1969).
- ² Л. Ю. Харченко, П. В. Клевцов, Л. П. Соловьева, ДАН, 176, 826 (1967).
- ³ Т. М. Полянская, С. В. Борисов, Н. В. Белов, ДАН, 187, № 5 (1969).
- ⁴ Ф. А. Брусенцев, А. Н. Ребенко, ЖСХ, 7, 136 (1966).