

УДК 541.123.2:546.34/.654/.659/.663/.664:549.761

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. ЕВДОКИМОВ, В. К. ТРУНОВ, академик Викт. И. СПИЦЫН

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ

$\text{LiR}(\text{WO}_4)_2 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{P.З.Э.}$)

При изучении систем двойной вольфрамат натрия — вольфрамат р.з.э. нами было показано, что когда компонентами систем являются двойной NaR -вольфрамат со структурой шеелита и р.з. вольфрамат со структурой вольфрамата европия, то в системе существуют три дискретных твердых раствора, разделенных двухфазными областями, а именно: твердый раствор на основе структуры шеелита, твердый раствор на основе фазы $\text{Na}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ и твердый раствор на основе $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ (¹). На наш взгляд, было бы интересно выяснить, существуют ли подобные же фазовые отношения в аналогичных системах с двойными LiR -вольфрамиатами. Выяснить этот вопрос было бы тем более интересно, что низкотемпературные модификации LiR -вольфрамиатов построены, начиная с Eu , на основе структуры вольфрамита.

В связи с этим мы изучили системы $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ для $\text{R} = \text{La, Sm}$ (LiR -вольфрамиаты, не имеют вольфрамитной модификации) и системы $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ для Tb, Dy (LiR -вольфрамиаты имеют вольфрамитную модификацию). (Аналогичные системы с Y и Er были изучены ранее (²).)

Образцы в системах с La и Sm синтезировались отжигом стехиометрических количеств карбоната лития, окисла р.з.э. и вольфрамового ангидрида при температуре 800° в течение 100—150 час. с последующим понижением температуры до 700° и отжигом при этой температуре в течение 100 час.

Для исследования систем с Tb и Dy образцы готовились из вольфрамата лития и β -модификации двойных вольфрамиатов Tb и Dy в области составов 100—50 мол. % Li_2WO_4 и из $\beta\text{-LiR}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ в области составов 50—100 % $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ и отжигались в виде таблеток при 700° в течение 200 час. Все составы перетирались через каждые 20 час. отжига и периодически контролировались рентгенографически на степень достижения равновесия. Закалка образцов проводилась сбрасыванием их в CCl_4 после 10-часового отжига при соответствующей температуре.

На основании анализа кривых нагревания и рентгенофазового анализа отожженных и закаленных образцов нами были построены равновесные фазовые диаграммы изученных систем, представленные на рис. 1 и 2.

1. Системы $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La, Sm}$). Фазовые диаграммы систем представлены на рис. 1. Из них видно, что в системах существуют три вида твердых растворов: на основе соединения $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2$ (структура типа шеелита (^{4, 7})), на основе нового соединения и на основе вольфрамиатов лантана или самария.

Рассматриваемые диаграммы очень близки по внешнему виду к таковым в случае натрия (¹). Как и в системе $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, в системах $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}$ или Sm) существуют три твердых раствора — обширный, простирающийся до 30 мол. % $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2$ при 1140° дефектный твердый раствор со структурой шеелита, достаточно широкий твердый раствор на основе фазы $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ и твердый раствор на основе $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$. Область гомогенности твердого раствора на основе

$\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ смещается в сторону вольфрама р.з.э. при повышении температуры.

2. Системы $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{R}_2'(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R}' = \text{Tb}, \text{Dy}$). На рис. 2 мы приводим фазовые диаграммы систем вольфрамат лития — вольфрамат тербия и вольфрамат лития — вольфрамат диспрозия. Обе системы отличаются более сложными фазовыми отношениями ввиду наличия превращения $\beta \rightarrow \alpha$ у $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2$ и распада в твердой фазе соединений $\text{LiR}_5(\text{WO}_4)_8$ (кстати, эти соединения были получены нами для р.з.э. от Gd до Lu).

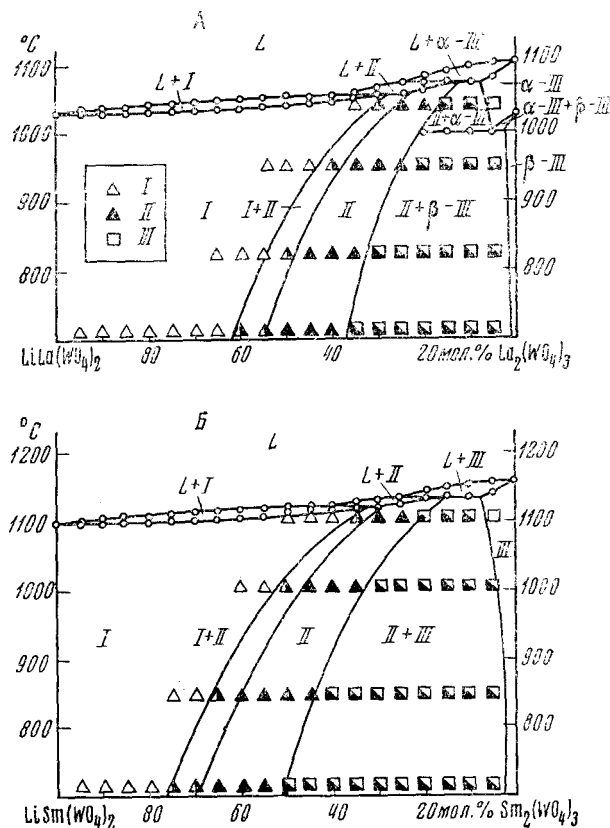


Рис. 1. Фазовая диаграмма систем $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (А) и $\text{LiSm}(\text{WO}_4)_2 - \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ (Б). Результаты закалок: I — твердый раствор на основе $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2$, II — твердый раствор состава $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$, III — твердый раствор на основе $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}$)

При переходе к иттербию вид фазовой диаграммы резко меняется, и она становится похожей на диаграммы с Y и Er (⁹).

Нами были получены монокристаллы фазы $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{La}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ отжигом образца, содержащего 25 мол. % $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, при 1050° в течение 50 час. и закалкой его в воду с 1000° . С этого кристалла были сняты рентгенограммы разверток 0—6 слоевых линий при вращении вокруг периода b (камера КФОР-4). Индицирование линий порошкограммы $\text{LiLa}_5(\text{WO}_4)_8$, проведенное с учетом положения и интенсивностей рефлексов на кфорограммах, показало, что соединения $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ изоструктурны высокотемпературным фазам, найденным нами в аналогичных системах с Na (¹). В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек фаз $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ для различных р.з.э. Из приведенных данных видно, что фазовые соотношения в системах $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ в первую очередь зависят от порядкового номера редкоземельного элемента и в итоге от структуры

компонентов, образующих данную систему. По ряду р.з.э. можно наметить три основных группы систем: La — Sm, Eu — Dy, Ho — Lu. Естественно, подобное разделение несколько условно, но оно отражает в первую очередь изменение вида фазовых диаграмм в зависимости от порядкового номера р.з.э. Действительно, фазовые отношения в изучаемых системах в основном определяются структурой компонентов системы и

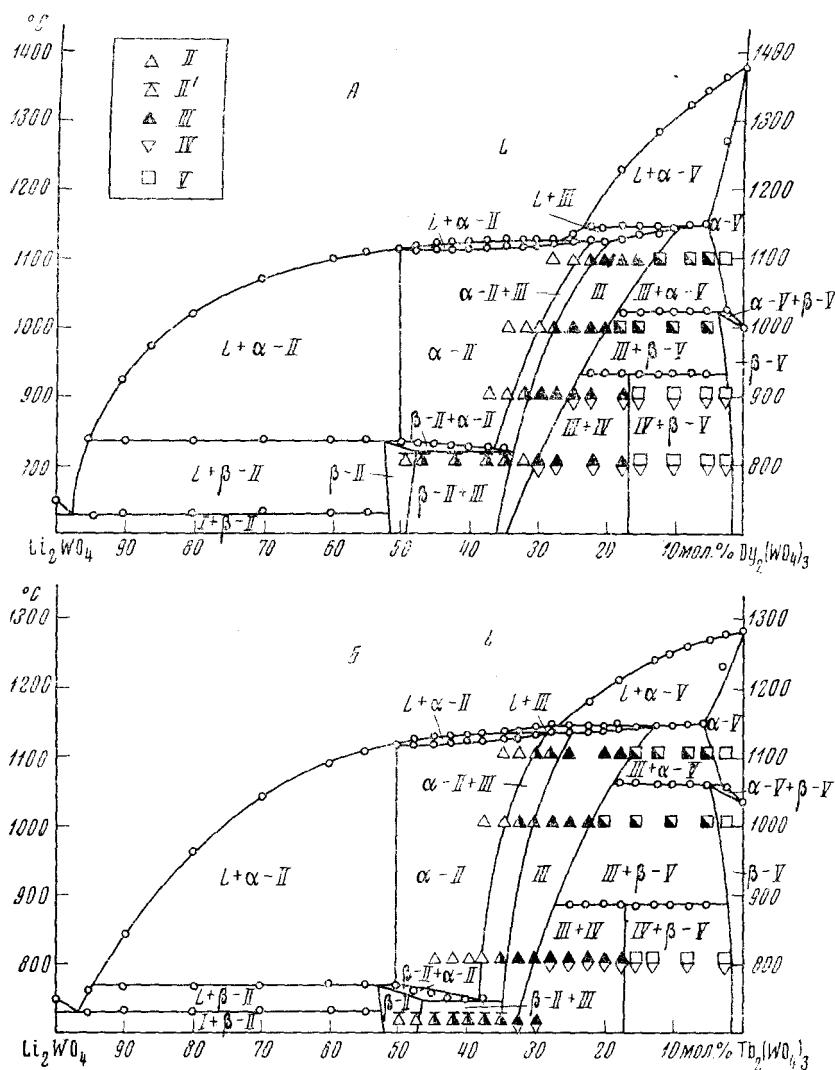


Рис. 2. Фазовая диаграмма систем $\text{LiWO}_4 - \text{Tb}(\text{WO}_4)_3$ (А), $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Dy}_2(\text{WO}_4)_3$ (Б). Результаты закалок: I — фаза Li_2WO_4 , II — твердый раствор на основе $\alpha - \text{LiR}'(\text{WO}_4)_3$, II' — твердый раствор на основе $\beta - \text{LiR}'(\text{WO}_4)_2$, III — твердый раствор состава $\text{Li}_{1 \pm 3x} \text{R}'_{3 \mp x} (\text{WO}_4)_5$, IV — фаза $\text{LiR}_3'(\text{WO}_4)_3$, V — твердый раствор на основе $\text{R}_2'(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R}' = \text{Tb, Dy}$)

полиморфизмом их и образующихся фаз, а как раз на эти группы и подразделяются по структурным характеристикам LiR-вольфраматы и в некоторой степени нормальные вольфраматы р.з.э.

Как и для аналогичных систем с натрием ⁽¹⁾, в рассматриваемых системах образуются фазы с упорядоченным расположением вакансий общей формулы $\text{Li}_{1 \pm 3x} \text{R}_{3 \mp x} (\text{WO}_4)_5$ для элементов от La до Dy (для натрия

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек двойных вольфраматов
 $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ (в Å)

Соединение	a	b	c	β	V/Z(Z=4)
$\text{LiLa}_3(\text{WO}_4)_5$	12,11	11,84	11,78	91°11'	422,1
$\text{LiPr}_3(\text{WO}_4)_5$	12,06	11,72	11,70	91°12'	413,3
$\text{LiNd}_3(\text{WO}_4)_5$	12,04	11,64	11,60	91°20'	406,0
$\text{LiSm}_3(\text{WO}_4)_5$	12,05	11,58	11,51	91°33'	401,6
$\text{LiEu}_3(\text{WO}_4)_5$	12,00	11,54	11,46	91°36'	396,7
$\text{LiGd}_3(\text{WO}_4)_5$	11,96	11,48	11,41	91°34'	391,4
$\text{Li}_{1,13}\text{Tb}_{2,83}(\text{WO}_4)_5$	11,84	11,37	11,45	91°00'	385,4
$\text{LiDy}_3(\text{WO}_4)_5$	11,85	11,34	11,34	91°15'	381,0

Примечание. Образец 55 мол. % $\text{LiTb}(\text{WO}_4)_2$ и 45 мол. % $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ закаливался с 975° С в воду; образец $\text{LiDy}_3(\text{WO}_4)_5$ закаливался с 850° С.

нами подобная фаза была получена и в случае гольмия и эрбия). В то же время существование вольфрамитных низкотемпературных модификаций у LiR -вольфраматов ($\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$) накладывает свой отпечаток на вид диаграммы (см. рис. 1 и 2). В системах с вольфраматами $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$, не имеющими структуры, построенной на основе структуры шеелита, т. е. не изоструктурных $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), твердых растворов не образуется, так же как и фаз $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$. Несколько особняком стоят системы с Er и Ho , так как у нормальных вольфраматов этих элементов существует неустойчивая модификация типа $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ (¹³), но фазы $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{R}_{3\mp x}(\text{WO}_4)_5$ не образуются.

Подводя итог сказанному, остается только сказать, что результаты этого и других наших исследований (^{1, 14-16}) отличаются от данных других авторов (¹⁷⁻²¹), которые находили в этих системах непрерывные твердые растворы между соединениями MeWO_4 со структурой шеелита и вольфраматами $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$, изоструктурными $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. О причинах ошибок, допущенных ранее при изучении этих систем, мы говорили в предыдущих статьях (^{1, 14-16}).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. К. Трунов, А. А. Evdokimov, Rev. Hautes Tempér. et Réfract (1972).
- ² Л. Ю. Харченко, П. В. Клевцов, Кристаллография, **12**, № 6, 1097 (1967).
- ³ В. К. Трунов, Л. М. Ковба, ЖНХ, **13**, № 6, 890 (1968). ⁴ В. И. Спицын, В. К. Трунов, ДАН, **185**, № 4, 854 (1969). ⁵ П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Р. Ф. Клевцова, Неорганические материалы, **5**, № 10, 1844 (1969). ⁶ Р. Ф. Клевцова, Н. В. Белов, Кристаллография, **15**, № 1, 43 (1970). ⁷ П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Кристаллография, **15**, 1, 57 (1970). ⁸ В. К. Трунов, Л. М. Ковба, ЖНХ, **13**, 6, 1707 (1968). ⁹ В. К. Трунов, А. С. Орлова, Неорганические материалы, **7**, 6, 1086 (1971). ¹⁰ G. Le Flem, R. Salmon, P. Hagenmuller, C. R., **268**, 1431 (1969). ¹¹ G. Le Flem, R. Salmon, C. R., **270**, 543 (1970). ¹² R. Salmon, A. Casalot et al., Mat. Res. Bull., **5**, 431 (1970). ¹³ В. К. Рыбаков, Кандидатская диссертация, МГУ, 1971. ¹⁴ Л. М. Ковба, И. А. Муравьева и др., ДАН, **175**, 1290 (1967). ¹⁵ И. А. Муравьева, Т. Д. Белова и др., Вестн. Московск. ун-ва, Химия, № 1, 116 (1968). ¹⁶ В. К. Трунов, Л. М. Ковба, ЖНХ, **15**, № 3, 831 (1970). ¹⁷ Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, ЖНХ, Неорганические материалы, **2**, 699 (1966). ¹⁸ Е. Я. Роде, Г. М. Балагана и др., ЖНХ, **13**, 1450 (1968). ¹⁹ Е. Я. Роде, М. М. Иванова и др., ЖНХ, **16**, № 5, 1407 (1971). ²⁰ В. Н. Карпов, Е. Я. Роде, ЖНХ, **16**, № 5, 1410 (1971). ²¹ Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, М. М. Иванова, ЖНХ, **16**, № 6, 1713 (1971).