

Е. И. КРЫЛОВ, А. И. ЧУПИН, В. В. КАЗАНЦЕВ, А. К. БОРИСОВ

О ТИТАНОВОЛЬФРАМАТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ ЭПИНИТА И ЭВКСЕНИТА

(Представлено академиком В. И. Спицыным 5 II. 1974)

Титанониобаты и титанотанталаты редкоземельных элементов типа AB_2O_6 , где А и В — катионы с ионными радиусами порядка 1,0 и 0,7 Å, с общей формулой $LnTiNb(Ta)O_6$ известны в природе в виде минералов эпинита и эвксенита (¹, ²). В настоящее время эти соединения получены керамическим методом (²), гидротермальным (³) и методом соосаждения гидроокисей (⁴). Все они кристаллизуются в ромбической сингонии и в зависимости от входящего редкоземельного элемента имеют структуру эпинита или эвксенита.

Положение границы морфотропного перехода эпинит — эвксенит в ряду титанониобатов и титанотанталатов р.з.э. — между $EuTiNbO_6$ и $GdTiNbO_6$, $DyTiTaO_6$ и $HoTiTaO_6$ — хорошо согласуется с частотной диаграммой Г. А. Бандуркина (⁵), в которой вторая и третья области кристаллохимической нестабильности приходятся соответственно на Gd и Ho. Смещение морфотропного перехода у титанотанталатов в сторону р.з.э. с меньшим ионным радиусом приводит к тому, что $GdTiTaO_6$, $TbTiTaO_6$ и $DyTiTaO_6$ неизоструктурны титанониобатам этих элементов. По-видимому, данное обстоятельство связано с различием в поведении ионов ниобия и тантала. Ж. Блассе (⁶), указывая на встречающиеся структурные различия между однотипными соединениями ниобия и тантала, объясняет их, исходя из особенностей в характере связи Me—O. Уменьшение степени ковалентности при переходе от Nb к Ta, доказательством которого может служить меньший пятый ионизационный потенциал тантала (45 эв) по сравнению с ниобием (52 эв), должно привести к тому, что структурный мотив в соединениях ниобия должен благоприятствовать образованию ковалентной связи. По-видимому, данное обстоятельство и обуславливает структурное различие титанониобатов и титанотанталатов Gd, Tb и Dy.

Положение титана, ниобия, тантала и вольфрама в геохимической «звезде» ниобия по Ферсману дает возможность предположить получение изоструктурных эпиниту и эвксениту соединений путем гетеровалентного изоморфизма по схеме $Ti^{4+} + Nb^{5+} (Ta^{5+}) \rightarrow Ti_{1,5}^{4+} + W_{0,5}^{6+}$.

Образцы синтезировали изотермическим отжигом гомогенизированной смеси WO_3 , TiO_2 (марки спектрально чистый) и окислов редкоземельных элементов La—Lu и Y (чистоты 99,99%), взятых в стехиометрическом соотношении согласно формуле получаемого продукта $LnTi_{1,5}W_{0,5}O_6$, при $1100 \pm 10^\circ C$ для составов с La—Nd и $1200 \pm 10^\circ C$ для составов с Sm—Lu и Y. Температуру и продолжительность синтеза определяли из данных дифференциально-термического, рентгенофазового и микроскопического фазового анализов. Отжиг проводили в 3—4 стадии по 10—15 час. с промежуточным перетираньем смесей, причем на первой стадии температура не превышала $900^\circ C$ во избежание потери WO_3 (летучесть WO_3 в условиях синтеза не более 0,1—0,2% от исходного количества).

Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы показали образование при синтезе промежуточной фазы состава $LnTi_{0,5}W_{0,5}O_4$ со структурой тетрагонального шеелита или моноклинного фергюсонита (⁷).

Таблица 1

Рентгенографические данные для $\text{PrTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ и $\text{LuTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$

$\text{PrTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$				$\text{LuTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$			
hkl	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	I	hkl	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	I
020	5,440	5,430	2	130	3,601	3,597	5
101	4,362	4,350	2	121	3,215	3,211	1
111	4,040	4,036	1	131	2,940	2,941	10
022	3,082	3,082	5	200	2,735	2,735	4
130	2,993	2,995	6	141	2,585	2,585	1
112	2,951	2,951	10	002	2,556	2,555	3
131	2,782	2,781	2	012	2,517	2,516	1
200	2,671	2,670	3	060	2,388	2,387	2
041	2,549	2,551	1	151	2,271	2,273	2
140	2,420	2,418	1	240	2,173	2,174	1
221	2,282	2,282	1	231	2,153	2,152	1
103	2,260	2,262	1	132	2,081	2,081	1
042	2,199	2,197	1	052	1,906	1,907	1
230	2,150	2,148	1	202	1,868	1,867	2
231	2,062	2,065	1	260	1,800	1,798	4
150	2,017	2,015	3	062	1,746	1,746	2
151	1,940	1,942	1	261	1,699	1,695	4
133	1,914	1,917	1	113	1,615	1,616	3
004	1,869	1,872	2	123	1,589	1,586	1
060	1,806	1,809	1	252	1,562	1,564	1
143	1,738	1,737	1	133	1,541	1,540	1
242	1,695	1,696	2	262	1,471	1,471	1
251	1,644	1,643	1	272	1,466	1,463	3
330	1,591	1,597	2	223	1,416	1,417	1
134	1,586	1,587	3				

Таблица 2

Размеры элементарных ячеек и плотности $\text{LnTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$

Структура	Ln	$a, \text{\AA}$ $\pm 0,01$	$b, \text{\AA}$ $\pm 0,02$	$c, \text{\AA}$ $\pm 0,01$	$V, \text{\AA}^3$	$\rho_{\text{рентг.}}$ г/см^3	$\rho_{\text{пикн.}}$ г/см^3 $\pm 0,03$
Эшинит	Pr	5,34	10,85	7,49	433,9	6,13	6,08
	Nd	5,30	10,85	7,45	428,4	6,26	6,23
	Sm	5,26	10,86	7,41	423,2	6,44	6,40
	Eu	5,23	10,87	7,38	419,5	6,51	6,45
	Gd	5,22	10,87	7,37	418,2	6,62	6,58
	Tb	5,20	10,84	7,35	414,3	6,71	6,60
	Dy	5,19	10,83	7,33	412,0	6,80	6,74
	Ho	5,18	10,82	7,31	409,7	6,88	6,83
	Er	5,17	10,80	7,30	407,6	6,95	6,92
Эвксенит	Y	5,20	10,83	7,33	412,8	5,60	5,48
	Tm	5,48	14,39	5,13	404,5	7,04	6,92
	Yb	5,48	14,37	5,12	403,1	7,12	7,11
	Lu	5,47	14,32	5,11	400,3	7,21	7,18

Рентгеновские данные получены идентификацией порошковых рентгеновских дифрактограмм, снятых на УРС-50ИМ на отфильтрованном медном излучении. Анализ дифрактограмм позволил выделить в ряду титановольфрамов р.з.э. три группы с различной кристаллической структурой: 1) титановольфраматы La, Ce с неизвестной структурой, 2) титановольфраматы р.з.э. от Pr до Er и Y, кристаллизующиеся в структуре эшинита, и 3) титановольфраматы Tm, Yb и Lu, изоструктурные эвксениту. Рентгенографические данные для $\text{PrTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ и $\text{LuTi}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ представлены в табл. 1. Параметры элементарных ячеек полученных соединений были оп-

ределены из данных расчета порошковых дифрактограмм (рефлексы (022), (130), (112), (131), (200) для эпинита и (131), (200), (141), (002), (012), (060) для эвксенита) и уточнены методом последовательного приближения. Найденные значения параметров, объема элементарных ячеек, а также вычисленные и пикнометрические плотности соединений приведены в табл. 2.

Замещая вольфрам на молибден, нам не удалось получить аналогичных соединений. Рентгенофазовый анализ показал наличие двух фаз, которые соответствуют $\text{LnTi}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$ (шеелит) и TiO_2 (рутил).

Несмотря на принадлежность к одной группе периодической системы и одинаковые радиусы Mo^{6+} и W^{6+} (0,65 Å) и близкие размеры радикалов $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$ — 2,54 и 2,57 Å, геохимия и кристаллохимия W и Mo имеет свои особенности. Меньшая экранированность ядра Mo^{6+} по сравнению с W^{6+} определяет большую ковалентность связи Mo—O по сравнению с W—O, т. е. большую поляризуемость аниона $[\text{MoO}_4]^{2-}$ по сравнению с $[\text{WO}_4]^{2-}$ [8, 9]. Это различие проявляется не только в более легкой растворимости молибденсодержащих соединений и в более низких температурах плавления, но и в строении их соединений при аналогичных вольфраматах составах.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
30 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Комков, ДАН, т. 126, № 3, 641 (1959). ² В. Б. Александров, ДАН, т. 153, 672 (1963). ³ А. И. Комков, М. П. Белополюский и др., ДАН, т. 147, № 3, 687 (1962). ⁴ Е. И. Крылов, А. К. Борисов, В. В. Казанцев, Неорганические материалы, т. 9, 2, 269 (1973). ⁵ Г. А. Бандуркин, ДАН, т. 168, № 6, 1315 (1966). ⁶ G. Blasse, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 26, 1191 (1964). ⁷ L. H. Brixner, Inorg. Chem., v. 3, 4, 600 (1964). ⁸ С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, 1969. ⁹ В. В. Щербина, Геохимия, т. 10, 3 (1965).