

УДК 546.65; 546.77; 546.78; 546.311

СИСТЕМА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

A. A. Майер, M. B. Провоторов и B. A. Балашов

Обобщены и систематизированы сведения о синтезе, структуре и некоторых свойствах двойных вольфраматов и молибдатов (Э) щелочных (М) и редкоземельных (R) элементов состава $RM(\text{ЭO}_4)_2$. Рассмотрены закономерности изменения симметрии, полиморфизма и характера плавления в зависимости от вида щелочного и редкоземельного элементов.

Библиография — 82 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1788
II. Синтез двойных молибдатов и вольфраматов $R^{3+}M^{1+}(\text{ЭO}_4)_2$	1789
III. Полиморфизм	1794
IV. Плавление	1804

I. ВВЕДЕНИЕ

Двойные молибдаты и вольфраматы типа $R^{3+}M^{1+}(\text{ЭO}_4)_2$, где R — редкоземельный (РЗЭ) или любой другой трехвалентный элемент; M — щелочной металл; Э — молибден или вольфрам, вызывают значительный интерес в связи с возможностью их использования в качестве лазерных матриц. К настоящему времени получена генерация на монокристаллах $\text{LaNa}(\text{WO}_4)_2^1$, $\text{LaNa}(\text{MoO}_4)_2^{2-8}$, $\text{PrNa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{TbNa}(\text{MoO}_4)_2^8$, $\text{GdNa}(\text{MoO}_4)_2^7$, $\text{GdLi}(\text{MoO}_4)_2^9$ и $\text{YK}(\text{MoO}_4)_2^{10, 11}$, легированных Nd^{3+} . Отмечена прозрачность этих кристаллов в широком интервале длин волн спектра ($0,4 \div 5,0 \mu$), высокая теплопроводность (22 мвт/см·град для $\text{LaNa}(\text{MoO}_4)_2$), низкий порог генерации (5,5 дж для $\text{LaNa}(\text{MoO}_4)_2$ — Nd^{3+}), принципиальная возможность получения монокристаллов с любой концентрацией активного иона.

Для кристаллов многих двойных вольфраматов и молибдатов характерна структурная разупорядоченность, которая заключается в статистическом распределении R^{3+} и M^{1+} в решетке¹², по-видимому, тем более явном, чем ближе друг к другу радиусы этих ионов^{13, 14}; она проявляется в размытости картины двойного лучепреломления и в уширении полос в колебательных спектрах поглощения, спектрах люминесценции и парамагнитного резонанса (ПМР)^{2, 3, 7, 12, 15, 16}. Отмечены две важные возможности применения таких разупорядоченных кристаллических систем: получение сверхкоротких ($< 10^{-11}$ сек.) гигантских импульсов когерентного излучения в оптических квантовых генераторах (ОКГ) с фазировкой мод и генерация при высоких температурах¹⁷.

Сейчас синтезированы почти все двойные вольфраматы и молибдаты $RM(\text{ЭO}_4)_2$, исследованы их структуры и полиморфизм, определены температуры плавления и другие физико-химические свойства. Большинство этих соединений получено в виде мелких монокристаллов, пригодных для исследования структуры, а также оптических, магнитных и некоторых

других свойств. Однако крупные монокристаллы для ОКГ выращены лишь для немногих из них. Отсутствие разработанной технологии выращивания больших кристаллов тормозит дальнейшее исследование этого интересного класса лазерных материалов.

Большое разнообразие свойств рассматриваемой группы соединений предоставляет, с одной стороны, принципиальную возможность широкого выбора методов получения и желаемых характеристик активных тел, с другой,— осложняет этот выбор. В связи с этим, нами предпринята попытка проанализировать и систематизировать имеющиеся (во многом противоречивые) данные.

Как производные от шеелита (путем замещения двух атомов кальция на атомы R и M), двойные соединения $RM(\text{ЭO}_4)_2$ естественно классифицировать по степени отклонения размеров ионов R^{3+} и M^{1+} от размера иона кальция. При таком замещении, помимо шеелитоподобной структуры, осуществляется целый набор новых типов структур. Поэтому свойства двойных соединений следует связывать не только с разупорядоченностью структур, но и с самыми структурами, их типами.

Согласно правилу Гольдшмидта¹⁸, кристаллическая структура соединения зависит главным образом от поляризационных свойств, геометрических размеров и относительного числа входящих в него ионов. Поляризационные свойства (характер гибридизации) иона в сложных соединениях, к числу которых относятся двойные молибдаты и вольфраматы, подавляются большой общей энергией решетки¹⁹. Поэтому можно считать, что структура $R^{3+}M^{1+}(\text{ЭO}_4)_2$ определяется главным образом соотношением размеров ионов, которое, в свою очередь, может изменяться с температурой, определяя тем самым полиморфизм. В ряду нормальных двойных молибдатов и вольфраматов $R^{3+}M^{1+}(\text{ЭO}_4)_2$ переменными являются R^{3+} и M^{1+} . Следовательно структура, так же как и разупорядоченность, будет зависеть от величины ионных радиусов $r_{R^{3+}}$ и $r_{M^{1+}}$ (конечно в меру указанного приближения).

Существующие системы²⁰ ионных радиусов характеризуют их величину при комнатной температуре. Поэтому правомерно рассматривать зависимость симметрии структур от $r_{R^{3+}}$ и $r_{M^{1+}}$ только для низкотемпературных фаз. Однако нельзя с полной уверенностью говорить о сингонии низкотемпературной фазы в тех случаях, когда одни авторы установили полиморфный переход, а другие его не обнаружили, и остается открытым вопрос, к какой модификации, высоко- или низкотемпературной, отнести определенные ими сингонии. Решить такую неопределенность можно в плане рабочей гипотезы, допустив, что имеется некоторая вероятность закалки или стабилизации при низких температурах высокотемпературных форм либо из-за наличия примесей, либо в результате недостаточно медленного охлаждения в области температуры фазового перехода.

Сопоставление результатов, полученных разными авторами, приводит к заключению, что способность к закаливанию или стабилизации высокотемпературных фаз — характерная черта двойных вольфраматов и молибдатов. Поэтому получение той или иной модификации зависит от метода синтеза и последующей тепловой обработки.

II. СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ $R^{3+}M^{1+}(\text{ЭO}_4)_2$

Библиография, посвященная различным методам синтеза двойных молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и РЗЭ и Y представлена в табл. 1 и 2. Синтез осуществляют осаждением из водных растворов

ТАБЛИЦА 1

Методы синтеза и выращивание монокристаллов двойных молибдатов РЭ (R) и щелочных M элементов RM (MoO_4)₂

R	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y	$T^{21,22}$ $P^{23,24}$	$T^{21,22,25}$ $P^{16,23,24,26}$	T^{27} $P^{16,28}$	T^{29}	$T^{30,31}$ $P^{23,31}$
La	$T^{21,32}$ $P^{16,33}$	$O^{34,35,36}P^{16}$ $T^{21,25,37,38}$ $Ч^{8,37,38,39}$	$T^{21,32}$ $P^{16,21}$	$T^{29,31}$ P^{40}	$T^{21,30,31,32}$ P^{29}
Ce	T^{21} P^{33}	O^{36} T^{21}	T^{21} P^{41}		
Pr	T^{21} P^{33}	$O^{35}T^{21,25}$ $P^{42}Ч_8$	$T^{21,27}$ T^{41}	$T^{21,29,31,43}$ P^{44}	$T^{30,31}$ P^{31}
Nd	$T^{21,45}$ P^{33}	$O^{35}T^{21,25,46}$ $P^{42,47}, Ч_8$	$T^{21,27,48}$ P^{41}	$T^{21,29,31,44}$	$T^{30,31}$
Sm	$T^{21,45}$ P^{39}	$T^{21,25}$ $P^{42,47}$	$T^{21,48}$ P^{41}	$T^{21,29,31,43}$	$T^{30,31}$
Eu	T^{21} $P^{23,24,33}$	$T^{21,25}$ $P^{23,42,47}$	$T^{21,48}$ $P^{22,41}$	$T^{21,29,31,43}$ P^{23}	$T^{30,31}$ $P^{23,49}$
Gd	$T^{21,45}$ P^{33}	$O^{50}T^{21,25}$ $P^{42,47}$	$T^{48,51}$ P^{41}	$T^{21,29,31,49}$	$T^{30,21}$
Tb	$T^{21,52}$ $P^{22,24,33}$	$T^{21,52}$ $P^{23,42,47}Ч_8$	$T^{21,48,52}$ $P^{23,41}$	$T^{21,43}$ P^{23}	$T^{30,31}$
Dy	$T^{21,45,53}$ $P^{33,54}$	$T^{21,25,55}$ $T^{42,47}$	$T^{21,48,51}$ P^{41}	$T^{21,29,41,43}$	$T^{30,31}$
Ho	$T^{21,53}$ P^{33}	$O^{50}T^{21,25,55}$ $P^{42,47}$	$T^{21,48,51}$	$T^{21,29,41,43}$	$T^{30,31}$
Er	$T^{21,53}$ P^{33}	$O^{56}T^{21,24,55}$ $P^{42,47}$	$T^{21,27,48,51}$ P^{41}	$T^{21,29,41,43}$	$T^{30,31}$ O^{56}
Tm	$T^{21,52}$ P^{33}	$T^{21,25,52}$ $P^{42,7}$	$T^{21,48,52}$ P^{41}	$T^{21,29,41,43}$	$T^{30,31}$
Yb	$T^{21,52}$ P^{33}	$T^{21,25,52}$ $P^{42,47}$	$T^{19,25,53}$ $P^{21,48,52}$	$T^{21,29,41,43}$	$T^{21,30,31}$
Lu	$T^{21,45,52}$ P^{33}	$T^{21,52}$ P^{42}	$T^{21,48,52}$ $P(41)$	$T^{21,29,41,43}$	$T^{21,30,31}$

(O) гидротермальным методом (Г), кристаллизацией из расплавленных растворов (P), прокаливанием механических смесей окислов и солей (T). (Получение крупных монокристаллов методом Чохральского обозначено в таблицах буквой Ч).

1. Осаждение из водных растворов

Осаждение двойных соединений RM (MoO_4)₂ осуществляется сливанием водных растворов $M_2\text{MoO}_4$ и соли трехвалентного элемента. Применяется как прямой (прибавление раствора $M_2\text{MoO}_4$ к раствору соли РЭ),

ТАБЛИЦА 2

Методы синтеза и выращивания монокристаллов двойных вольфраматов РЗ (R) и щелочных (M) элементов RM (WO₄)₂

R	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y	T ⁵⁷ P ^{23,58}	O ⁶¹ T ^{25,59,60} P ^{12,23,62,63} Ч ⁶³	O ⁶¹ T ^{61,64} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61} P ²³	O ⁶¹ T ^{54,61} P ²³
La	P ⁵⁸	O ³⁵ T ^{25,59,60} P ^{63,66} Ч ^{39,62,63}	O ⁶¹ T ^{15,61} P ^{23,65,66} Г ⁶⁸	O ⁶¹ T ^{54,61}	O ⁶¹ T ^{54,61}
Ce	T ⁶⁸⁻⁷⁰ Г ^{68,69} P ²³	O ³⁵ T ⁶⁸ P ⁶⁶	T ¹⁵ Г ^{67,68} P ^{65,66}		
Pr	T ⁶⁸⁻⁷⁰ Г ^{68,69} P ⁵⁸	O ³⁵ T ^{25,59} Г ⁶⁸ Ч ⁷²	T ¹⁵ Г ^{67,68} P ⁶⁵	T ⁵⁴	T ⁵⁴
Nd	T ^{68,69} Г ^{68,69} P ⁵⁸	O ³⁵ T ^{25,59,60} Г ^{69,71} P ⁷³	O ⁶¹ T ¹⁵ Г ^{67,68,71} P ^{61,65}	O ⁶¹ T ^{54,61}	O ⁶¹ T ^{54,61}
Sm	P ⁵⁸	O ⁶¹ T ^{25,59,60} P ⁶²	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61}	O ⁶¹ T ^{54,61}
Eu	P ^{23,58}	O ⁶¹ T ^{25,60} P ^{23,62}	O ⁶¹ T ^{15,61} P ^{23,65}	O ⁶¹ T ^{54,61} P ^{23,75}	O ⁶¹ T ^{54,61} P ^{23,75}
Gd	P ⁵⁸	O ⁶¹ T ^{25,59,60} P ^{23,62,72} Ч ^{7,72}	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61}	O ⁶¹ T ^{54,61}
Tb	P ^{23,58}	O ⁶¹ P ^{23,62}	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61} P ²³	O ⁶¹ T ^{54,61}
Dy	P ⁵⁸	O ⁶¹ T ^{25,60} P ⁶²	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61} P ⁷⁶	O ⁶¹ T ^{54,61} P ²³
Ho	P ⁵⁸	O ⁶¹ T ^{25,60} P ⁶²	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61}	O ⁶¹ T ^{54,61}
Er	P ⁵⁸	O ⁶¹ T ^{25,60} P ⁶²	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61}	O ⁶¹ T ^{54,61}
Tm	P ⁵⁸	T ^{25,60} P ⁶²	T ¹⁵ P ⁶⁵	T ⁵⁴	T ⁵⁴
Yb	T ⁷⁶ P ^{58,76}	O ⁶¹ P ^{25,60} P ⁶²	O ⁶¹ T ^{15,61} P ⁶⁵	O ⁶¹ T ^{54,61} P ⁷⁴	O ⁶¹ T ^{54,61} P ⁷⁴
Lu	T ⁵⁸ P ⁶³ Ч ⁶³	P ^{60,62}	T ¹⁵ P ⁶⁵	T ⁵⁴	T ⁵⁴

так и обратный порядок слияния. Этот последний вариант синтеза, по-видимому, менее надежен вследствие гидролиза соли трехвалентного элемента при добавлении ее к раствору MЭO₄, имеющему щелочную реакцию⁶¹.

Простым слиянием растворов не удалось получить натриевые от La до Sm и все литиевые двойные вольфраматы⁶¹. RNa(WO₄)₂, (R=La, Ge, Pr, Nd) были получены лишь в условиях нейтральной среды; для этого к раствору Na₂WO₄ прибавляли азотную кислоту до pH 8 с таким

расчетом, чтобы при смешивании с раствором $R(NO_3)_3$ маточник имел $pH 7$ ³⁵. Соответствующие двойные молибдаты образуются при простом слиянии растворов.

Во всех случаях сначала выпадает средний вольфрамат или молибдат, который при стоянии взаимодействует с избытком $M_2\text{WO}_4$ в растворе с образованием двойной соли^{36, 61}. Двойные вольфраматы с натрием и калием (в отличие от рубидиевых и цезиевых), легко разлагаются водой. Так как промывание водой этих осадков нарушает стехиометрию, предложено отжимать их от маточника на прессе⁶¹. Следует заметить, что при малых ($\leq 0,01 M$) концентрациях соли РЗЭ натриевые и калиевые двойные вольфраматы, в отличие от рубидиевых и цезиевых, не образуются⁶¹.

ТАБЛИЦА 3

Некоторые характеристики двойных вольфраматов $RM(WO_4)_2$, полученных осаждением из водных растворов

Состав воздушного сухого осадка	Температура полной дегидратации, °C	Температура кристаллизации безводного соединения, °C	Ссылки на литературу
$\text{NdNa}(WO_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.	>300	540	35
$\text{RNa}(WO_4)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $R = \text{Sm} \div \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$.	155—190	460—570	61
$\text{RK}(WO_4)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $R = \text{La, Nd, Sm}$.	250—260	540—610	61
$\text{RK}(WO_4)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $R = \text{Sm} \div \text{Er, Yb, Y}$.	100—150	615—830	61
$\text{RRb}(WO_4)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $R = \text{La, Nd}$.	190—230	560—730	61
$\text{RRb}(WO_4)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $R = \text{Sm} \div \text{Er, Yb, Y}$. $R = \text{Er, Tm, Y, Lu}$	120—130 360		61 29
$\text{LaCs}(WO_4)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$,	210	550	61
$\text{RCs}(WO_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $R = \text{Nd} \div \text{Er, Yb, Y}$.	140—180		61

Приведенные данные означают, что устойчивость двойных вольфраматов в условиях синтеза из растворов растет от Li к Cs. Учитывая близость химических свойств молибдатов и вольфраматов, можно предположить наличие такой же закономерности и у двойных молибдатов.

Осажденные натриевые двойные молибдаты от La до Nd содержат одну молекулу кристаллизационной воды^{34, 35, 36}. Удаление воды и кристаллизация безводного $\text{NdNa}(\text{MoO}_4)_2$ заканчивается при 540° ³⁴.

Состав водных вольфраматов, температуры их обезвоживания и кристаллизации с образованием безводных двойных соединений представлены в табл. 3.

2. Гидротермальный синтез $RM(WO_4)_2$

Для синтеза двойных соединений $RM(WO_4)_2$ этот метод использовали только Клевцов и Харченко⁷¹ (табл. 2). В автоклавах с титановыми вкладышами объемом 8—12 cm^3 в изотермических условиях при спонтанном зарождении они синтезировали кристаллы $\text{RLi}(WO_4)_2$, $\text{RNa}(WO_4)_2$, $\text{RK}(WO_4)_2$ (где $R = \text{Ce, Pr, Nd}$) и $\text{LaK}(WO_4)_2$.

Для литий-редкоземельных двойных вольфраматов наилучшие результаты с точки зрения выхода (70%) и размера кристаллов (до 3 мм)

получены при использовании шихты в виде отожженной смеси окислов R_2D_3 и WO_3 с мольным отношением 1:2, 20–30°-ного раствора $LiCl$ в качестве растворителя, температуре 525–550° и коэффициенте заполнения 50–60%.

Соединения $RNa(WO_4)_2$ получены в гидротермальных условиях в виде мелких кристаллов, размером до 0,3 мм. Оптимальные условия кристаллизации такие же, как и у $RLi(WO_4)_2$.

Калиевые двойные соединения синтезированы в гидротермальных условиях при температуре 500–600°, в 50%-ном растворе KCl . При более низкой концентрации образуются нестехиометрические кристаллы переменного состава $R_{1+x}K_{1-3x}(WO_4)_2$.

В условиях сравнительно низких температур, присущих гидротермальному методу синтеза, литиевые двойные вольфраматы кристаллизуются в триклинической модификации, а калиевые — в моноклинной. Эти фазы при нагревании выше 800° монотропно переходят соответственно в тетрагональную (шеелитовую) и моноклинную (аналогичную $Nd_2(WO_4)_3$) модификацию, которые получаются при других методах синтеза (табл. 2). Натриевые редкоземельные вольфраматы при любых способах получения тетрагональны. Очевидно, близость ионных радиусов Na^+ , R^{3+} и Ca^{2+} , способствует сохранению структуры типа $CaWO_4$ ⁶⁸.

3. Кристаллизация $RM(WO_4)_2$ из расплавленных растворов

Этим методом были синтезированы первые двойные соединения типа $R^{3+}M^+(WO_4)_2$ ⁶⁸ (если не считать работу Карабби³⁸, осадившего $LaNa(MoO_4)_2$ из водных растворов). Сейчас он применяется в нескольких разновидностях, в подавляющем большинстве случаев пользуются спонтанной кристаллизацией.

В качестве растворителя используют хлорид или вольфраматы (молибдаты) щелочных металлов. Последние удобнее тем, что мало испаряются⁶³ в условиях кристаллизации, имеют более низкие температуры плавления и не загрязняют кристаллы чужеродными ионами.

Высокую летучесть хлоридов можно использовать, выращивая кристаллы методом испарения растворителя (хлорида) из соответствующих расплавленных растворов при постоянной температуре (700–750°, 10 час.)^{29, 31, 40, 54}. Но чаще всего после 3–20-часовой выдержки в перегретом состоянии (1100–1250°) раствор медленно (2–3 град/час) охлаждают до температуры ниже плавления эвтектики (~700°). Дальнейшее охлаждение производят с большей скоростью (~25 град/час).

Шихта вводится в растворитель в любых возможных видах: либо это окисел R_2O_3 , либо смесь окислов $R_2O_3+3\bar{E}O_3$, либо $R_2\bar{E}O_4$, либо $RM(WO_4)_2$ и т. д. Единственное условие — соотношение между компонентами расплавляемой смеси должно обеспечить образование двойного соединения и растворителя в определенном оптимальном соотношении.

Иногда для получения крупных кристаллов $RM(WO_4)_2$ в растворитель $M_2\bar{E}O_4$ добавляют $\bar{E}O_3$ с таким расчетом, чтобы образовался $M_2\bar{E}_2O_7$, который является более «емким» растворителем вследствие уменьшения концентрации $\bar{E}O_4^{2-}$ за счет $\bar{E}_2O_7^{2-}$ ²⁶. Этим объясняется также существование на тройной диаграмме Na_2O — Gd_2O_3 — Mo_2O_6 ⁷⁷ областей составов оптимальных для получения относительно больших кристаллов. Однако застывший растворитель $M_2\bar{E}_2O_7$ можно отмыть от кристаллов только концентрированным раствором МОН²⁶, в то время как $M_2\bar{E}O_4$ легко удаляется водой. Кроме того, кристаллизация из сильно концентрированных растворов проходит с большой скоростью; появляется значительное число центров кристаллизации, происходит захват раствори-

теля быстро растущими гранями кристаллов. Только при мольном отношении $R_2(WO_4)_2 : Na_2WO_4 \leq 1 : 9$ ($R = Y, La, Lu$) удалось получить прозрачные кристаллы без включений, при этом скорость роста составляла 0,020—0,025 $мм/час^{63}$. Реверсное вращение (60 об/мин.) тигля, начиная с температуры на $10-15^\circ$ ниже температуры начала кристаллизации, позволило на порядок уменьшить количество спонтанно образующихся кристаллов этих соединений.

Известны отдельные попытки выращивания монокристаллов на заготовку и вытягиванием (метод Чохральского) из расплавленных растворов. Так были получены $EuCs(MoO_4)_2^{49}$ и $RNa(WO_4)_2$, где $R = Y, La$ и Lu^{63} . В последнем случае рост происходил в верхней части кварцевого цилиндрического сосуда с расплавом в условиях температурного градиента или температурного перепада (с применением диафрагмы).

4. Синтез прокаливанием механической смеси

Фазовый состав исходной смеси может представлять собой любые стехиометрические сочетания термически нестабильных солей редкоземельных и щелочных элементов и продуктов их взаимодействия между собой. Он определяет химизм процесса и, следовательно, минимальную температуру прокаливания.

В работах^{25, 46} предположено, что синтез $RNa(\mathcal{EO}_4)_2$, $R = La, Nd$ при обжиге смесей $R_2O_3 + 4\mathcal{EO}_3 + Na_2CO_3$ и $R_2O_3 + \mathcal{EO}_3 + Na_2\mathcal{EO}_4$ идет через образование аморфных молибдатов и вольфраматов натрия $Na_2\mathcal{E}_4O_{13}$ с последующим активным взаимодействием их с R_2O_3 , а при обжиге смеси $Nd_2(MoO_4)_3 + Na_2MoO_4$ — через промежуточное соединение $NdNa_5(MoO_4)_4$. При этом образование молибдата $Na_2\mathcal{E}_4O_{13}$ заканчивается в первом случае при 500° , во втором — при 600° . Также отмечается, что синтез двойных вольфраматов идет при более высоких температурах ($\sim 750^\circ$ для тройной смеси). Другие авторы (библиография в таблицах 1, 2) получают двойные молибдаты и вольфраматы при температурах $500-900^\circ$ и $600-1100^\circ$ соответственно и выдержках $8-100$ часов. Возможность проведения синтеза в широком интервале температур позволяет в некоторых случаях сразу получить различные полиморфные модификации^{21, 43, 57}.

III. ПОЛИМОРФИЗМ

Сопоставив результаты, полученные разными авторами при термографическом исследовании полиморфизма с методами синтеза изученных ими соединений, можно отметить любопытную закономерность. В некоторых случаях превращения, которые не удавалось обнаружить при изучении соединений, полученных из раствора в расплаве, отчетливо проявлялись в том случае, когда те же соединения синтезировали спеканием твердых смесей.

Для натриевых и литиевых двойных молибдатов удалось установить наличие переходов (табл. 4 и 5) лишь после того, как они были синтезированы прокаливанием механических смесей с последующим расплавлением и медленным охлаждением расплава. Кристаллы этих же соединений, выращенные из расплавленных растворов, не показывают никаких эффектов. Таким образом, можно считать, что в первом случае получена низкотемпературная форма, а во втором — высокотемпературная. Обе они оказались тетрагональными (типа шеелита). Слабые обратимые эффекты на кривых ДТА при нагревании этих соединений свидетельствуют о незначительной перестройке структуры⁵².

Вероятно, почти все остальные $RLi(MoO_4)_2$ и $RNa(MoO_4)_2$ были получены в виде стабилизированных или закаленных высокотемпературных фаз.

Для RK-молибдатов характерно обилие ярко выраженных полиморфных переходов. Изоструктурные тетрагональные фазы $RK(MoO_4)_2$, $R = La \div Nd$, приготовленные из раствора-расплава⁴¹ и спеканием механических смесей²¹, по всей вероятности, являются высокотемпературными, поскольку при синтезе по керамической технологии $NdK(MoO_4)_2$ ⁴⁸ был получен в двух формах: высокотемпературной моноклинно искаженной шеелитовой, соответствующей тетрагональной⁴¹, и низкотемпературной моноклинной.

Кристаллы $YK(MoO_4)_2$, полученные из раствора-расплава, оказались ромбическими⁴¹. При нагревании они испытывали полиморфное превращение²⁸. Поэтому ромбическую структуру можно считать низкотемпературной, хотя и с некоторой долей сомнения, поскольку рентгенограмма этого соединения, полученного спеканием механических смесей содержит большое число линий, характер расщепления которых свидетельствует о низкосимметричной структуре, по-видимому, триклиновой²¹.

Двойному молибдату $YK(MoO_4)_2$ изоструктурны RK-молибдаты от Dy до Lu ^{41, 48} и высокотемпературная (ромбическая) модификация $TbK(MoO_4)_2$ ⁴⁸. В работе⁴¹ кристаллизацией из раствора-расплава получена только эта структура $TbK(MoO_4)_2$, не обладающая полиморфизмом. Поэтому в данном случае имеет место стабилизация ромбической фазы в условиях выращивания. Это явление, несомненно, имеет важное значение для выращивания монокристаллов.

Кристаллы, полученные из раствора-расплава⁴¹ претерпевают, в основном, высокотемпературные полиморфные превращения (табл. 3). Низкотемпературные превращения обнаружены при исследовании диаграмм состояния⁵¹ у соединений, полученных спеканием механических смесей с последующим расплавлением спека и медленным охлаждением^{51, 52}. Низкотемпературные переходы во всех случаях сопровождаются слабыми тепловыми эффектами.

В работе²¹ структура калиевых молибдатов от Er до Lu принята не ромбической, как во всех остальных работах (табл. 4), а гексагональной. В то же время рентгеноструктурные исследования⁷⁸ ромбических кристаллов $YK(MoO_4)_2$ показали близость их структуры к гексагональной сингонии. Из соображений аналогии с рубидиевыми и цезиевыми двойными молибдатами мы отнесли гексагональные фазы к высокотемпературным (табл. 3).

У большинства рубидиевых и цезиевых молибдатов РЗЭ обнаружены низкотемпературные фазовые переходы (табл. 3), дающие при нагревании на термограммах слабые эндоэффекты³¹ и не приводящие к сильным изменениям структуры.

При высоких температурах рубидиевые и цезиевые двойные молибдаты тяжелых РЗЭ становятся гексагональными (табл. 4). На построенной нами по литературным данным пространственной диаграмме фазовых переходов (рис. 1) в правом верхнем углу видна ограниченная снизу поверхностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 область существования высокотемпературной гексагональной фазы. Таким образом, видно, что высокотемпературные фазы калиевых молибдатов Lu , Yb (а может быть и Tm , Er) должны быть подобны высокотемпературным фазам цезиевых и рубидиевых двойных молибдатов с тяжелыми РЗЭ, т. е. должны быть гексагональными.

Обращает на себя внимание, что температуры низкотемпературных превращений почти у всех двойных молибдатов приблизительно одинако-

ТАБЛИЦА 4

Структуры и полиморфизм двойных молибдатов РЗ (R) и щелочных (M) элементов RM₂(MoO₄)₂ (1)

	M	Li	Na	K	Rb	Cs
R	r (2)	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65
Y	0,97	T ^{21,33} 0,82 0,29	T ^{21,23,25} 0,98 0,01	550 ^{28,51} (3) T ²⁸ 1,15 0,36	P ²⁹ 1,23 0,60	M ³¹ 1,31 0,68
La	1,04	T ^{21,33} 0,86 0,36	T ^{21,25,34,35,38} 1,01 0,06	T ^{21,41} (4) 1,18 0,29	T ^{21,29,40,43} 740 ³¹ (5,6) M ^{74500 74} M ^{29,43,51} 1,26 0,45	T ^{30,31} (4) 950 ³¹ (7) 1,34 0,61
Ce	1,02	T ^{21,33} 0,85 0,34	T ^{21,35} 1,00 0,04	T ^{21,41} (4) 1,18 0,31	1,26 0,47	(7) 1,34 0,63
Pr	1,00	T ^{21,33} 0,84 0,32	T ^{21,25,35,42} 0,99 0,02	T ^{21,41} (4) 810 ⁴¹ 685 ²⁷ 1,16 0,33	T ²⁸ 680 ^{21,31,43,44} (8) P ^{74450 44} 500 ³¹	M ³¹ 1,32 0,65
Nd	0,99	T ^{21,33} 0,84 0,31	T ^{21,25,35,42} 0,98 0,01	T ^{21,41} (9) 780 ²⁷ 680 ²⁷ 1,16 0,34	T ^{21,29} 730 ^{31,43} P ^{74510 31}	M ³¹ 1,32 0,66
Sm	0,97	T ^{21,33} 0,82 0,29	T ^{21,25,42} 0,98 0,01	M ^{21,48} 1,15 0,36	T ²⁹ 860 ³¹ P ^{74510 31}	M ³¹ 505 ³¹ M ³¹ 1,31 0,68
Eu	0,97	T ^{21,33} 0,82 0,29	T ^{21,25,42} 0,98 0,01	M ⁴⁸ M ²¹ Tp ⁴⁸ 1,15 0,36	T ²⁹ 920 ³¹ P ^{74505 31}	M ³¹ 500 ³¹ M ³¹ 1,31 0,68
Gd	0,94	T ^{21,33} 0,81 0,26	T ^{21,25,42} 0,96 0,94	885 ⁵¹ 545 ⁵¹ Tp ⁴⁸ 1,14 0,39	T ⁷⁴ P ^{74520 31} P ²⁹ (10)	M ³¹ 505 ³¹ M ³¹ 1,30 0,71

Tb	0,89	T ^{21,23,33} 490 ₅₂	T ^{21,42}	P ^{41,52} (12) 540 ₅₂ (13)	1,41 0,44	P (12) 520 (14) P (10)	1,19 0,60	M (14) 500 (14)	1,27 0,76
		T ₅₂	0,78 0,21						
Dy	0,88	T ^{21,33,54} 530 ₅₂	0,78 0,20	P (12) 530 ₅₁ (13) P ^{41,48,52}	1,40 0,45	P ⁷⁴ 520 ₃₁ P ₂₈ (10)	1,18 0,61	M (14) 500 (14) M ₃₁	1,26 0,77
		T ₅₃	0,77 0,18						
Ho	0,86	T ^{21,33} 520 ₅₃	0,77 0,18	P (12) 545 ₅₁ (13) P ^{41,48,51}	1,40 0,47	P ⁷⁴ 520 ₃₁ P ₂₈ (10)	1,18 0,63	M ₃₁ 500 ₃₁ M ₃₁	1,26 0,79
		T ₅₃	0,76 0,17						
Er	0,85	T ^{21,33} 545 ₅₃	T ^{21,25,47} T (11)	P (12) 550 ₅₁ (13) P ^{41,48,51}	1,09 0,48	P ⁷⁴ 530 ₃₁ (16) P ₂₁ (10)	1,17 0,64	M ₃₁ 520 ₃₁ M ₃₁	1,25 0,80
		T ₅₃	0,76 0,17						
Tm	0,85	T ^{21,33} 545 ₅₂	T ^{21,25,47} 580 ₅₂	P (12) 640 ₄₁ (17) P (18) 545 _{41,52}	1,09 0,48	M ₇₄ 530 ₃₁ M ₂₉ (19)	1,17 0,64	M ₃₁ 510 ₃₁ M ₃₁	1,25 0,80
		T ₅₂	0,76 0,17						
Yb	0,84	T ^{21,33} 510 ₅₂	T ^{21,25,47} 575 ₅₂	P ²¹ 875 _{41,52} P ^{41,48,52}	1,09 0,52	P ^{21,29,43} 750 _{31,43} P ₂₉ (19)	1,15 0,68	P ^{21,30,43} 750 ₃₁ P ₃₁ 530 ₃₁	1,23 0,84
		T (11) 449 ₄₂	0,74 0,13						
Lu	0,80	T ^{21,33} 500 ₅₂	T ^{21,47} 575 ₁₉	P (12) 535 ₅₂ P ^{41,48}	1,06 0,53	P ²¹ 825 _{41,52} P ₂₉ (19)	1,14 0,69	P ^{21,30,43} 700 ₃₁ P ₃₁ 520 ₃₁	1,22 0,85
		T ₅₂	0,74 0,12						

ТАБЛИЦА 5

Структуры и полиморфизм двойных вольфраматов РЗ (R) и щелочных (M) элементов R₂M₂(WO₄)₂ (1)

	M	Li	Na	K	Rb	Cs
R	r (2)	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65
Y	0,97	T ^{57,58} 910 ⁶⁷ (20)				
		M ⁵⁸ 715 ⁴²				
La	1,04	M (14)	0,82 0,29	T ^{12,25,60,62}	0,98 0,01	1,15 0,36
		T ⁵⁸	0,86 0,36	T ^{25,35,60,62,80}	1,01 0,06	M ⁵⁴ 1,23 0,60
Ge	1,02	T ^{23,68,69} (24)	0,84 0,32	T ^{35,62}	1,00 0,04	M ^{15,23} (22,23) M (20)
						740 ¹⁵ 1,18 0,29
Pr	1,00	T ^{32,68,69} (24)	0,84 0,32	T ^{25,35,59}	0,99 0,02	M ^{15,68,71} (22,23) M (23)
						1,16 0,33
Nd	0,99	T ^{32,68,69} 665 ⁸²				T ⁵⁴ 950 ⁵⁴
		T ^{32,48,68,69} (24)	0,84 0,31	T ^{25,35,59,60}	0,98 0,01	M ⁵⁴ 825 ⁵⁴
Sm	0,97	T ^{48,58}	0,82 0,29	T ^{25,59,60,62}	0,98 0,01	M ¹⁵ (22,23) 870 ⁶¹
						M ^{15,65} (25)
Eu	0,97	T ^{32,48,75}	0,82 0,29	T ^{25,60,62}	0,98 0,01	M ¹⁵ (25) 1000 ¹⁵ (25)
						M ^{15,65,79} (27)
Gd	0,94	T ^{48,58}	0,81 0,26	T ^{25,60,62,80}	0,96 0,04	M ¹⁵ (25) 1005 ⁶⁵
						M ^{65,79} (27)

Tb	0,89	T 48,58 744 58	M 48	0,78 0,24	T 62	M (25) 1080 65 M 15,65 (27,28)	M 74 800 55 M 23,54 0,44	M 74 400 54 M 74 (26) 0,60	1,19 0,60	1,27 0,76
		M 48,58	M 48,58	0,78 0,20	T 25,60,62	0,93 M 15,65 (27)	M (25) 1025 65 1040 61 M 15,65 (27)	M 74 800 54 M 64 0,45	1,40 0,61	M 74 400 54 M 74 0,61
Dy	0,88	T 48,58 840 58	M 48,58	0,78 0,20	T 25,60,62	0,93 M 15,65 (27)	M (25) 1025 65 1040 61 M 15,65 (27)	M 74 800 54 M 54 0,47	1,40 0,47	M 74 400 54 M 74 (29) 0,63
		M 48,58	M 48,58	0,77 0,18	T 25,60,62	0,92 M 15,65 (27)	M (25) 1025 65 1040 61 M 15,65 (27)	M 74 800 54 M 54 0,47	1,40 0,47	M 74 400 54 M 74 (29) 0,63
Ho	0,86	T 48,58 882 58	M 48,58	0,77 0,18	T 25,60,62	0,92 M 15,65 (27)	M (25) 1025 65 1040 61 M 15,65 (27)	M 74 800 54 M 54 0,47	1,40 0,47	M 74 400 54 M 74 (29) 0,63
		T 48,58 983 58	M 48	0,76 0,17	T 25,60,62	0,92 M 15,65 (27)	M (25) 1040 65 1055 61 M 15,65 (27)	M 74 830 54 M 54 0,48	1,40 0,48	M 74 400 54 M 74 (29) 0,64
Er	0,85	M 48,58	M 48,58	0,76 0,17	T 25,60,62	0,92 M 15,65 (27)	M (25) 1030 65 1060 61 M 15,65 (27)	M 74 830 54 M 54 0,48	1,40 0,48	M 74 400 54 M 74 (29) 0,64
		T 48,58 976 58	M 48	0,76 0,17	T 25,60,62	0,92 M 15,65 (27)	M (25) 1030 65 1060 61 M 15,65 (27)	M 74 830 54 M 54 0,48	1,40 0,48	M 74 400 54 M 74 (29) 0,64
Tm	0,85	T 48,58 976 58	M 48,58	0,76 0,17	T 25,60,62	0,92 M 15,65 (27)	M (25) 1030 65 1060 61 M 15,65 (27)	M 74 830 54 M 54 0,48	1,40 0,48	M 74 400 54 M 74 (29) 0,64
		M 48,58,76,81 (30)	M 48,58	0,74 0,13	T 25,60,62	0,90 M 15,65 (27)	M (25) 1030 65 1060 61 M 15,65 (27)	M 74 830 54 M 54 0,52	1,07 0,52	M 74 400 54 M 74 (31) 0,68
Yb	0,81	M 48,58,76,81 (30)	M 48,58	0,74 0,12	T 60,62	0,89 M 15,65 (27)	M (25) 1060 65 M 15,65 (27)	M 74 900 54 M 54 0,53	1,06 0,53	M 74 900 54 M 74 (31) 0,69
		M 48,58 (30)	M 48,58	0,74 0,12	T 60,62	0,89 M 15,65 (27)	M (25) 1060 65 M 15,65 (27)	M 74 870 54 M 54 0,53	1,14 0,53	M 74 850 54 M 74 (31) 0,69
Lu	0,80	M 48,58 (30)	M 48,58	0,74 0,12	T 60,62	0,89 M 15,65 (27)	M (25) 1060 65 M 15,65 (27)	M 74 870 54 M 54 0,53	1,14 0,53	M 74 850 54 M 74 (31) 0,69

Примечания к таблицам 4 и 5

(1) В таблицах 4 и 5 приняты следующие обозначения:
 Т — тетрагональная сингония, Р — ромбическая, М — моноклинная, Тр. — триклиническая, Г — гексагональная.

Таблицы разбиты на клетки, каждая из которых соответствует определенному двойному соединению. В нижней части каждой клетки обозначена низкотемпературная модификация, в верхней — высокотемпературная, в середине — промежуточная фаза; температуры ($^{\circ}\text{C}$) фазовых переходов указаны справа. В правом нижнем углу клетки помещены значения Δr и $r_{\text{ср}}$.

(2) Ионые радиусы даны по Белову и Бокию¹⁸.

(3) Согласно²⁷, полиморфный переход отсутствует.

(4) По нашему мнению, здесь имеет место полиморфизм и авторами получены закаленные высокотемпературные формы.

(5) Согласно³⁹ полиморфный переход отсутствует.

(6) Температура перехода по⁴³ составляет 690° .

(7) По нашим представлениям низкотемпературная фаза должна иметь моноклинную или ромбическую сингонию.

(8) В²¹ отмечен единственный полиморфный переход при 700° .

(9) В⁴⁸ высокотемпературная фаза изоструктурна высокотемпературной модификации $\text{NdK}(\text{WO}_4)_2$.

(10) Сингония в^{21, 43} не определена, но установлена изоструктурность PrRb -мolibдату, имеющему ромбическую сингонию.

(11) Мы полагаем, что здесь тетрагональная сингония.

(12) Из рассмотрения диаграммы на рис. 1 следует, что здесь, по-видимому, ромбическая фаза.

(13) По⁴¹ полиморфный переход отсутствует.

(14) Предположение авторов.

(15) При закалке образцов от температур, близких к температурам плавления в⁷⁴ была получена смесь тетрагональной фазы (изоструктурной высокотемпературным фазам $\text{RRb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{La} \div \text{Cd}$) и ромбической.

(16) В⁴³ установлен единственный полиморфный переход при 730° (определения велись до 800°). При этом низкотемпературная фаза определена тетрагональной, а высокотемпературная — изоструктурной, $\text{PrPb}(\text{MoO}_4)_2$, ромбической⁴⁴.

Закалка $\text{ErRb}(\text{MoO}_4)_2$ от температуры $650 \div 700^{\circ}$ в жидким азоте дает моноклинную модификацию типа низкотемпературных модификаций рубидиевых молибдатов туния, итербия и лютения.

(17) Второй полиморфный переход при 640° в⁵² не установлен.

(18) Если выше 640° устойчива ромбическая структура [см. (12)], то фаза между 515 и 640° также ромбическая, поскольку она не может иметь более низкую сингонию, чем низкотемпературная фаза, которая определена ромбической^{41, 48, 52}.

(19) В^{21, 43} соединение имеет тетрагональную низкотемпературную модификацию, низкотемпературный полиморфный переход не обнаружен.

(20) В⁵⁸ температура фазового перехода 904° .

(21) В²⁸ выдвигается предположение о тетрагональной структуре высокотемпературной модификации.

(22) В⁸ высокотемпературная фаза определена как моноклинноискаженная тетрагональная структура.

(23) Согласно^{65, 79}, полиморфные переходы отсутствуют.

(24) При гидротермальном синтезе^{68, 69} получены моноклинные кристаллы.

(25) Низкотемпературная модификация $\text{RK}(\text{WO}_4)_2$, $\text{R}=\text{La} \div \text{Nd}$, по^{43, 71} имеет моноклинную структуру.

Согласно⁸ этим фазам изоструктурны высокотемпературные модификации $\text{RK}(\text{WO}_4)_2$, $\text{R}=\text{Sm} \div \text{Lu}$. Следовательно, они также моноклинные, поскольку сингония высокотемпературной модификации всегда не ниже сингонии низкотемпературной фазы, а последние для $\text{RK}(\text{WO}_4)_2$, $\text{R}=\text{Sm} \div \text{Lu}$, моноклинные^{15, 66, 79}. В случае Lu высокотемпературная модификация, видимо, гексагональная (см. раздел «Плавление»).

(26) Низкотемпературная фаза изоструктурна низкотемпературной модификации $\text{PrCs}(\text{WO}_4)_2$ ⁵⁴.

(27) Фаза изоструктурна низкотемпературной модификации $\text{YK}(\text{WO}_4)_2$ ^{15, 65}.

(28) В⁷⁶ структура определена как триклиническая.

(29) Низкотемпературная фаза изоструктурна низкотемпературной модификации $\text{YCs}(\text{WO}_4)_2$ ⁵⁴.

(30) В⁵⁸ полагают, что температура фазового перехода настолько близка к температуре плавления, что кристаллизуется сразу низкотемпературная моноклинная модификация.

(31) Низкотемпературная фаза изоструктурна низкотемпературной модификации $\text{YCs}(\text{WO}_4)_2$ ⁵⁴.

вы (поверхность 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 на рис. 1). На диаграмме через точки этих переходов проведена одна общая поверхность (на некоторых участках она «расщепляется» на две близлежащие поверхности). Действительно, у этих переходов много общего: они трудноуловимы, по-видимому, из-за стабилизации высокотемпературной фазы; дают слабые тепловые эффекты; не приводят к изменению сингонии.

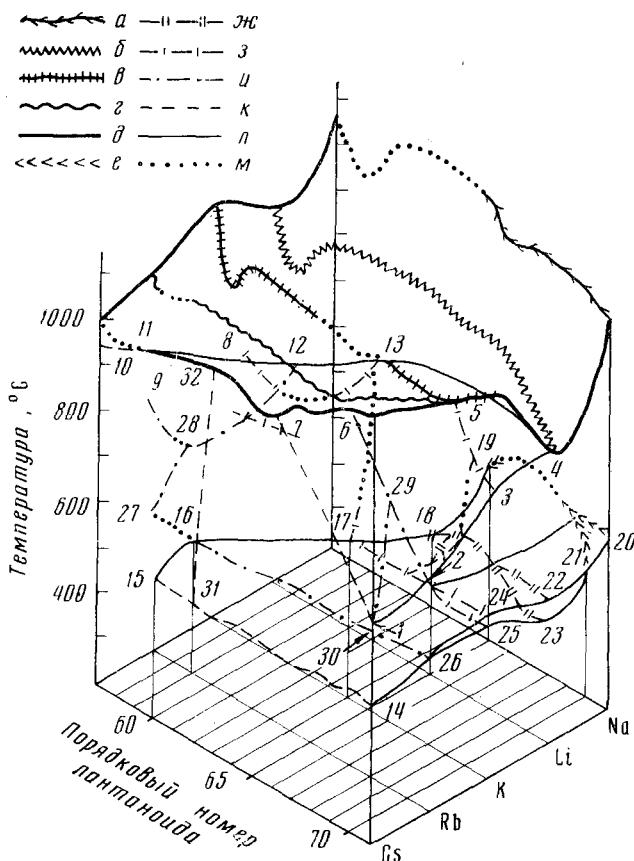


Рис. 1. Диаграмма фазовых переходов $RM(MoO_4)_2$. Поверхность плавления показана линиями: a — Na, b — Li, v — K, g — Rb, ∂ — Cs. Поверхности других фазовых переходов показаны линиями: e — Na, ∂ — Li, z — K, u — Rb, κ — Cs. Вспомогательные линии — l ; предполагаемые — m .

Природа их не установлена. Вполне возможно, что эта поверхность имеет «провал» в области литиевых и натриевых двойных молибдатов легких РЭ и их низкотемпературные переходы обнаружить еще труднее.

Область существования фаз с тетрагональной сингонией занимает все литиевые и натриевые двойные молибдаты. При переходе к калиевым, рубидиевым и цезиевым соединениям эта область (ограниченная снизу поверхностью 8, 9, 10, 11, 12, 13) сужается к лантану и становится высокотемпературной.

Зависимость типов структур при низких температурах от $r_{R^{3+}}$ и $r_{M^{+}}$ можно охарактеризовать тем, насколько эти радиусы отличаются друг

от друга ($\Delta r = |r_{M^+} - r_{R^{3+}}|$) и от радиуса иона кальция в структуре шеелита $\left(r_{cp} = \frac{r_{M^+} + r_{R^{3+}}}{2}\right)$. Из табл. 3 видно, что чем больше это отличие, тем ниже симметрия низкотемпературной модификации.

Параметр Δr для калиевых, рубидиевых и цезиевых двойных соединений растет в сторону Lu, а r_{cp} — падает, т. е. оба фактора вступают в противоречие. И если действительно низкотемпературные калиевые и рубидиевые двойные молибдаты со структурой $YK(MoO_4)_2$ имеют ромбическую, а не более низкую сингонию, то, очевидно, r_{cp} имеет большее влияние на структуру, чем Δr , поскольку сингония к Lu повышается до ромбической. Однако достаточно большие значения Δr оказывают более сильное влияние нежели r_{cp} : тяжелые рубидиевые и все цезиевые молибдаты РЗЭ имеют уже моноклинную симметрию.

Следует также отметить, что с увеличением отклонения от «шеелитового» соотношения радиусов ($r_{R^{3+}} \approx r_{M^+} \approx r_{Ca^{2+}}$) растет разнообразие типов структур и склонность к полиморфизму (табл. 3). Причем, как правило, симметрия высокотемпературной фазы выше симметрии низкотемпературной. Это заставляет предположить, что при повышении температуры происходит нивелирование размеров ионов. Так, в работе⁴⁹ указано, что большая разница в ионных радиусах Pr и Rb заставляет эти катионы распределяться по отдельным слоям при переходе высокотемпературной модификации $PrRb(MoO_4)_2$ в низкотемпературную.

Высокотемпературная фаза $LaCs(MoO_4)_2$ не идентифицирована, низкотемпературная считается тетрагональной³¹. Однако не исключено, что эта тетрагональная фаза фактически является высокотемпературной, а эффект на термограммах при 950° ³¹ обусловлен лишь частичным фазовым превращением. В этом случае $LaCs(MoO_4)_2$ не явился бы исключением на диаграмме (рис. 1) и закономерно бы завершал область тетрагональных фаз. Если это так, то низкотемпературная форма $LaCs(MoO_4)_2$ должна иметь либо моноклинную, либо ромбическую структуру, в зависимости от того, завершает ли она моноклинную область, ограниченную справа поверхностью 13, 17, 27, 28, либо ромбическую, ограниченную слева той же поверхностью, а справа — поверхностью 29, 30, 31, 32.

Моноклинные низкотемпературные модификации $RRb(MoO_4)_2$, $R = Tm \div Lu$ и $RCs(MoO_4)_2$, $R = Pr \div Lu$ отнесены к структурному типу $PrCs(MoO_4)_2$ ^{31, 74}. При этом порошковые рентгенограммы цезиевых молибдатов от Pr до Sm могут быть удовлетворительно проиндцированы в ромбической сингонии. Для более тяжелых РЗЭ становится заметным расщепление некоторых линий, увеличивающееся с порядковым номером R.

Для двойных вольфраматов $RM(WO_4)_2$ характерны те же закономерности, какие были отмечены выше для молибдатов, но проявляются они гораздо резче (табл. 4).

Действительно, в то время как кристаллы РЗNa-вольфраматов благодаря близости $r_{R^{3+}}$ и r_{M^+} к $r_{Ca^{2+}}$ имеют тетрагональную (шеелитоподобную) структуру и не обладают полиморфизмом, низкотемпературные модификации литиевых двойных вольфраматов тяжелых РЗЭ имеют моноклинную сингонию. При нагревании они обратимо переходят в высокотемпературные тетрагональные фазы.

У шеелитоподобных литиевых двойных вольфраматов легких РЗЭ полиморфный переход установлен только для $NdLi(WO_4)_2$ (табл. 4). При 665° он дает слабый тепловой эффект и не сопровождается изменением сингонии. Подобные переходы, видимо, могут быть обнаружены и у других легких RLi-вольфраматов.

Снижение симметрии в сторону Li можно объяснить большим вкладом влияния изменения $r_{\text{ср.}}$ по сравнению с Δr . Низкотемпературные фазы остальных двойных вольфраматов уже моноклинны.

Диаграмма фазовых переходов двойных вольфраматов (рис. 2) примерно такая же, как и у молибдатов. Однако вместо горизонтальной поверхности низкотемпературных переходов она имеет крутую наклонную (3, 7, 8, 14, 15, 16). Там, где эта поверхность приближается к поверхности

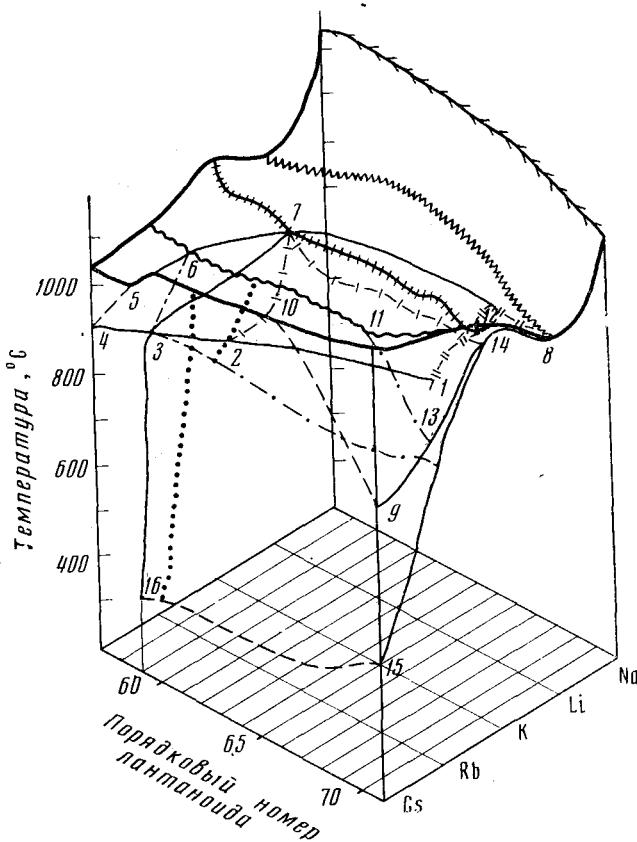


Рис. 2. Диаграмма фазовых переходов $RM(WO_4)_2$. Обозначения см. рис. 1

температур плавления (RK-молибдаты), полиморфные переходы сопровождаются сильными тепловыми эффектами⁶⁵ и разрушительными механическими напряжениями⁷⁹. В низкотемпературной части поверхности (RCs-вольфраматы) переходы имеют слабые эффекты на термограммах и не приводят к существенным изменениям структуры.

Такую зависимость между «силой» перехода и близостью его к температуре плавления легко проследить и для других двойных соединений по всем тем работам, в которых приводятся кривые ДТА. С другой стороны, она дает возможность оценить разрушительную способность фазового превращения при выборе соединения и методики выращивания монокристаллов.

Области существования тетрагональных и гексагональных модификаций ограничены снизу поверхностями 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9, 10, 11, 12, 13 соответственно, сверху — поверхностью плавления. При этом обратный порядок расположения Li и Na на рис. 2 выбран нами по сообра-

жениям как наглядности изображения самой диаграммы в целом, так и с целью оттенения закономерного расширения области тетрагональных фаз от цезиевых к натриевым двойным вольфраматам. Хотя последнее обстоятельство и не имеет значения для двойных молибдатов (поскольку все фазы $RLi(MoO_4)_2$ и $RNa(MoO_4)_2$ тетрагональны), но для удобства сравнения двух диаграмм Li и Na на рис. 1 также переставлены местами. Моноклинные фазы, лежащие выше и ниже наклонной поверхности 3, 7, 8, 14, 15, 16 насчитывают, по крайней мере, шесть типов структур^{15, 54, 65, 74}. Таким образом, так же как у молибдатов, с увеличением Δr и r_{cp} растет разнообразие структур вольфраматов. При этом сингония высокотемпературной структуры всегда выше, чем у низкотемпературной.

Следует также отметить, что кристаллы низкотемпературных форм калиевых, рубидиевых и цезиевых двойных вольфраматов и молибдатов обладают совершенной спайностью, что создает дополнительные трудности для выращивания крупных кристаллов и применения их в ОКГ. Анизотропия механических свойств может быть объяснена стремлением R и M с большим значением Δr распределяться по слоям. Однако это увеличивает упорядоченность структуры, и, как следствие, уменьшает ширину линий люминесценции, что отмечалось выше для системы $YK(MoO_4)_2-Nd^{3+}$.

Наличие «гладких» поверхностей на пространственных диаграммах фазовых превращений $RM(MoO_4)_2$ и $RM(WO_4)_2$, ограничивающих область существования родственных структур, означает, что мы имеем дело не с простым набором соединений, а с системами. Это обстоятельство позволяет представить закономерности, оценить степень достоверности литературных данных в тех случаях, когда они противоречат друг другу и предсказать некоторые еще неустановленные свойства.

IV. ПЛАВЛЕНИЕ

«Гладкий» вид поверхностей плавления на диаграммах (рис. 1 и 2) позволяет во многих случаях оценить еще не установленные температуры плавления: $RNa(MoO_4)_2$ от Nd до $Gd \sim 1160^\circ$; $CeNa(MoO_4)_2$ и $PrNa(MoO_4)_2$, по-видимому, $\sim 1080^\circ$; $SmK(MoO_4)_2 \sim 990^\circ$; $GdK(MoO_4)_2 \sim \sim 960^\circ$; $TbRb(MoO_4)_2 \sim 980^\circ$; $TbCs(MoO_4)_2 \sim 1010^\circ$; $CeNa(WO_4)_2 \sim 1270^\circ$; $CeLi(WO_4)_2 \sim 1060^\circ$; $CeRb(WO_4)_2$ и $CeCs(WO_4)_2 \sim 1040^\circ$.

Температуры плавления двойных вольфраматов всегда выше температур плавления соответствующих молибдатов. Поэтому высокие температуры плавления, найденные в работе⁸ для натриевых молибдатов La, Pr и Nd (табл. 5) противоречат определениям других авторов^{38, 58, 80}.

Сведения о характере плавления двойных молибдатов и вольфраматов противоречивы (табл. 6 и 7). В работах^{60, 61, 74} делается предположение о существовании границы конгруэнтного плавления, отделяющей конгруэнтно плавящиеся двойные молибдаты и вольфраматы легких РЗЭ от инконгруэнтно плавящихся двойных соединений с тяжелыми РЗЭ. Эта граница для молибдатов с натрием, калием и рубидием проходит через гадолиний или тербий и далее сдвигается в конец ряда РЗЭ в случае цезия. Для вольфраматов она проходит по $ErNa(WO_4)_2$, $LaK(WO_4)_2$, $HoRb(WO_4)_2$ и $DyCs(WO_4)_2$.

Однако по другим источникам^{41, 65} все соединения $RK(\mathcal{E}O_4)_2$ (полученные из раствора-расплава) плавятся конгруэнтно.

Предположение о связи положения границы конгруэнтности плавления с довольно резким падением температуры плавления при переходе в область инконгруэнтного плавления, высказанные по отношению к ру-

ТАБЛИЦА 6

Температуры и характер плавления двойных молибдатов РЗ (R) и щелочных (M) элементов $RM(MoO_4)_2^*$

R	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y	975 ³³ 950 ²²	1110 ⁺²²	980 ^{22,27}		
La	930 ³³ 1075 ²⁶	1163 ³⁸ 1140 ⁶⁸ 1425 ⁸	1070 ⁻⁴¹ 1140 ³²	1040 ³² 1020 ³¹	980 ³² 1000 ³¹
Ce	900 ³³		930 ⁻⁴¹		
Pr	975 ³³	1435 ⁸	1000 ⁻⁴¹ 1030 ²⁷	1015 ⁴⁴ 1025 ³¹	1000 ³¹
Nd	1010 ³³	1460 ⁸	990 ^{-27,41}	1030 ³¹	1010 ³¹
Sm	1020 ³³			1015 ³¹	1040 ³¹
Eu	1025 ³³			1015 ³¹	1040 ³¹
Gd	1035 ³³		+51	1000 ³¹	1050 ³¹⁻⁷⁴
Tb	1020 ³³ 1030 ⁺⁵²	1160 ⁺⁵²	975 ⁻⁴¹⁺⁴¹ 1000 ⁺⁵²		
Dy	1010 ³³ 980 ⁵³	1090 ⁺⁵⁵	975 ⁻⁴¹ +51	980 ³¹	1025 ³¹
Ho	1005 ³³ 990 ⁺⁵³	1110 ⁺⁵⁵	965 ⁻⁴¹ +51	1000 ³¹	1070 ³¹
Er	990 ³³⁺⁵³	1100 ⁺⁵⁵	955 ⁻⁴¹ 990 ²⁷	1040 ³¹	1085 ³¹
Tm	950 ³³⁺⁵³	1095 ⁺⁵²	935 ⁻⁴¹ 1000 ⁺⁵²	1060 ³¹	1115 ³¹
Yb	900 ³³ 925 ⁺⁵²	1080 ⁺⁵²	990 ⁻⁴¹ 1025 ⁵²	1075 ³¹	1145 ³¹
Lu	835 ³³ 863 ⁺⁵²	1050 ⁺⁵²	1030 ⁻⁴¹ 1050 ⁺⁵²	1100 ³¹	1150 ³¹

* В табл. 6 и 7 знаком минус обозначена конгруэнтность плавления, знаком плюс — инконгруэнтность, отсутствие знака — характер плавления не установлен.

бидиевым и цезиевым двойным вольфраматам⁶¹, по-видимому, оправдываются и в остальных случаях. Действительно, на поверхности плавления двойных молибдатов (рис. 1) видно искривление, вызванное падением температур плавления по ряду РЗЭ для рубидиевых и цезиевых соединений, начиная с Tb, для калиевых — с Gd, для литиевых и натриевых — с Dy, что примерно соответствует границе инконгруэнтного плавления (табл. 6). Поверхность плавления двойных вольфраматов также имеет соответствующие искривления в районе $HoCs(WO_4)_2$, $ErRb(WO_4)_2$, $HoK(WO_4)_2$, $HoLi(WO_4)_2$, $ErNa(WO_4)_2$. По-видимому, эти соединения и образуют границу инконгруэнтности плавления вольфраматов.

Очень резкое падение температуры плавления цериевых двойных молибдатов лития и калия пока, видимо, нельзя связывать с характером плавления до получения новых данных. Повышение температуры плавления гексагональных высокотемпературных фаз как для двойных вольфраматов, так и для двойных молибдатов тяжелых РЗЭ (рис. 1, 2), очевидно, не случайно.

Высокотемпературная модификация $LuK(MoO_4)_2$ должна быть гексагональной.

ТАБЛИЦА 7

Температуры и характер плавления двойных вольфраматов РЗ(Р) и щелочных (М) элементов $RM(WO_4)_2$

R	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y	1050 ^{5.8}	1200 ^{-6.0}	1046 ^{28,62} 1060 ^{+6.1}	1070 ^{+6.1}	1145 ^{+6.1}
La	1040 ^{5.8}	1250 ^{-60,80}	1120 ^{-6.5} 1160 ^{-6.1}	1050 ^{54,71} 1070 ^{-6.1}	1040 ^{54,74} 1090 ^{-6.1}
Ce			1060 ^{-6.5}		
Pr	1070 ^{5.8}		1080 ^{-82,65}	1020 ^{5.4} 1040 ^{-7.4}	1050 ⁵⁷⁻⁷⁴
Nd	1075 ^{5.8} 1045 ^{8.2}	1263 ^{-60,80}	1075 ^{-6.5} 1070 ^{+6.1}	1030 ^{5.4} 1045 ^{7.4} 1055 ^{-6.1}	1080 ^{5.4} 1100 ^{7.4} 1055 ^{-6.1}
Sm	1120 ^{5.8}	1250 ^{-6.0}	1060 ^{-6.5} 1030 ^{+6.1}	1050 ^{54,74} 1080 ^{-6.1}	1100 ^{5.4} 1060 ^{7.4} 1100 ^{-6.1}
Eu	1130 ^{5.8}	1248 ^{-6.0}	1065 ^{-6.5} 1052 ^{+6.1}	1070 ^{54,74} 1095 ^{-6.1}	1100 ^{5.4} 1065 ^{7.4} 1135 ^{-6.1}
Gd	1135 ^{5.8}	1260 ^{-8.0} 1253 ^{-6.0}	1075 ^{-6.5} 1060 ^{+6.1}	1070 ^{5.4} 1075 ^{7.4} 1105 ^{-6.1}	1100 ^{5.4} 1075 ^{7.4} 1162 ^{-6.1}
Tb	1120 ^{5.8}		1080 ^{-6.5} 1070 ^{+6.1}	1070 ^{5.4} 1075 ^{7.4} 1105 ^{-6.1}	1100 ^{5.4} 1080 ^{7.4} 1165 ^{-6.1}
Dy	1108 ^{5.8}	1250 ^{-6.0}	1075 ^{-6.5} 1070 ^{+6.1}	1070 ^{5.4} 1080 ^{7.4} 1120 ^{-6.1}	1100 ^{5.4} 1075 ^{7.4} 1140 ^{-6.1}
Ho	1086 ^{5.8}	1215 ^{-6.0}	1070 ^{-6.5} 1075 ^{+6.1}	1070 ^{5.4} 1075 ^{7.4} 1085 ^{-6.1}	1080 ^{5.4} 1090 ^{7.4} 1155 ^{+6.1}
Er	1069 ^{5.8}	1200 ^{-6.0}	1080 ^{-6.5} 1070 ^{+6.1}	1060 ^{5.4} 1070 ^{7.4} 1075 ^{+6.1}	1100 ^{5.4} 1110 ^{7.4} 1145 ^{+6.1}
Tm	1008 ^{5.8}	1175 ^{+6.0}	1055 ^{-6.5}	1080 ^{5.4} 1090 ^{7.4}	1120 ^{5.4} 1120 ^{7.4}
Yb	982 ^{5.8+7.6}	1160 ^{+6.0}	1045 ^{-6.5} 1090 ^{+6.1}	1100 ^{5.4} 1105 ^{7.4} 1130 ^{+6.1}	1150 ^{5.4} 1140 ^{7.4} 1260 ^{+6.1}
Lu	975 ^{5.8}	1134 ^{+6.0}	1090 ^{-6.5}	1130 ^{5.4} 1150 ^{7.4}	1180 ^{5.4} 1150 ^{7.4}

В остальных случаях связь между температурами плавления и структурами высокотемпературных фаз не так явна.

* * *

Синтезированы почти все соединения типа $RM(\mathcal{E}O_4)_2$, где R = РЗЭ и Y , M — щелочной элемент, \mathcal{E} — Mo или W. Однако лишь немногие из них получены в виде крупных кристаллов.

Монокристаллы двойных вольфраматов и молибдатов, легированные РЗЭ, обладают ценными лазерными свойствами. Их люминесцентные характеристики зависят от соотношения размеров ионов R^{3+} и M^+ и

структуре. Низкотемпературная структура $RM(\text{ЭO}_4)_2$ определяется в основном величинами $\Delta r = |r_{\text{M}^+} - r_{\text{R}^{3+}}|$ и $r_{\text{ср.}} = \frac{r_{\text{M}^+} + r_{\text{R}^{3+}}}{2}$, характеризующими

степень отклонения от шеелитового соотношения радиусов ионов $r_{\text{M}^+} \approx r_{\text{R}^{3+}} \approx r_{\text{Ca}^{2+}}$. С увеличением Δr и $r_{\text{ср.}}$ симметрия низкотемпературной модификации понижается, растет количество структурных типов, увеличивается склонность к полиморфизму, атомы R и M стремятся распределиться по отдельным слоям, что приводит к появлению у кристаллов совершенной спайности. В то же время, с увеличением этих двух параметров уменьшается разупорядоченность низкотемпературной структуры и соответственно уменьшается ширина линии люминесценции лигатора.

Направления изменения Δr и $r_{\text{ср.}}$ по ряду РЗЭ противоположны, в результате чего в некоторых случаях сингония низкотемпературной фазы в сторону лютеция повышается.

Сингония высокотемпературной модификации никогда не бывает ниже сингонии низкотемпературной фазы.

Получение той или иной модификации зависит от метода синтеза и последующей тепловой обработки. В этом заключалась главная трудность при выводе вышеизложенных закономерностей из анализа литературного материала.

Построение диаграмм фазовых переходов на основе литературных данных позволило составить довольно полную картину полиморфизма и плавления редкоземельных двойных вольфраматов и молибдатов: выделить области с одинаковыми сингониями, оценить в некоторых случаях структуру и температуры плавления и полиморфных переходов там, где они еще не установлены.

Между характером плавления и видом поверхности плавления, очевидно, есть связь; граница инконгруэнтности проходит по «ступеньке» на этой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Белокриницкий, Н. Д. Белоусов, В. И. Бончковский, В. А. Кобзарь-Зяенко, Б. С. Скоробогатов, М. С. Сосин, Укр. физ. ж., **14**, 1400 (1969).
2. Г. М. Зверев, Г. Я. Калодный, ЖЭТФ, **52**, 337 (1967).
3. А. М. Морозов, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, В. Н. Шаповалов, Оптика и спектроск., **22**, 414 (1967).
4. А. А. Каминский, Г. Я. Калодный, Н. И. Сергеева, Ж. прикл. спектроск., **9**, 884 (1968).
5. А. А. Каминский, А. И. Бодрецова, С. И. Левитов, ЖТФ, **39**, 535 (1969).
6. А. А. Каминский, ЖЭТФ, **54**, 727 (1968).
7. G. E. Peterson, R. N. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. Letters, **4**, 1973 (1964).
8. R. Heinde, F. Damay, R. D. Acobian, J. Loriers, C. r., **261**, 3335 (1965).
9. A. A. Kaminski, A. A. Maug, N. S. Nikopova, M. V. Protopotov, C. E. Sarkisov, Phys. Stat. Solidi (a), **12**, K73 (1972).
10. A. A. Kaminskii, P. V. Klevzov, A. A. Pavlyuk, Phys. Stat. Solidi (a), **1**, K91 (1970).
11. А. А. Каминский, П. А. Павлюк, П. В. Клевцов, Оптика и спектроск., **28**, 292 (1970).
12. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, J. Appl. Phys., **31**, 328 (1960).
13. А. И. Рыскин, Физика тв. тела, **8**, 2974 (1966).
14. А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, П. П. Феофилов, Материалы II симпозиума по спектроскопии кристаллов, содержащих редкоземельные элементы и элементы группы железа, «Наука», М., 1970, стр. 151.
15. В. И. Спицын, В. К. Трунов, ДАН, **183**, 129 (1968).
16. М. М. Зарипов, Л. Д. Ливанова, В. Г. Степанов, М. Л. Фалин, Физика тв. тела, **8**, 838 (1966).
17. В. В. Осико, А. А. Каминский, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, **6**, 655 (1970).

18. Т. Б. Бокий, Кристаллохимия, «Наука», М., 1971, стр. 134—148.
19. Б. Ф. Джуринский, Г. А. Бандуркин, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 6, 152 (1970).
20. С. С. Бацанов, Ж. структ. химии, 3, 616 (1962).
21. М. В. Мохосоев, Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев, ДАН СССР, сер. Химия 185, 361 (1969).
22. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, А. А. Котляр, Изв. вузов, сер. Химия и химич. технол. 12, 545 (1969).
23. L. G. Van Uitert, J. Electrochem. Soc., 110, 46 (1963).
24. L. G. Van Uitert, J. Chem. Phys., 37, 981 (1962).
25. М. В. Мохосоев, В. И. Кривобок, С. М. Алейкина, Н. С. Шигулина, Н. Г. Кисель, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 3, 1657 (1967).
26. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, J. Chem. Phys., 31, 328 (1960).
27. В. К. Вальцев, А. К. Куприянова, З. А. Гранкина, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 1201 (1968).
28. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Р. Ф. Клевцова, Там же, 4, 1147 (1968).
29. В. К. Рыбаков, В. К. Трунов, В. И. Спицын, ДАН, 192, 369 (1970).
30. М. В. Мохосоев, Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев, Ж. неорг. химии, 14, 2978 (1969).
31. В. К. Рыбаков, В. К. Трунов, Там же, 16, 1320 (1971).
32. М. В. Мохосоев, И. Ф. Кокот, В. И. Лудых, И. С. Кононенко, Там же, 15, 271 (1970).
33. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 5, 1842 (1969).
34. В. С. Шугай, И. М. Британ, Л. П. Шкловер, Кристаллография, 14, 118 (1969).
35. А. М. Голуб, К. Аганязов, Н. Г. Кисель, М. В. Мохосоев, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 6, 170 (1970).
36. G. Cagiovbi, Chem. Ztschr., 1, 1843, (1928).
37. Г. Ф. Бакишева, В. Е. Карапетян, А. М. Морозов, Оптика и спектр., 20, 918, (1966).
38. С. А. Федулов, З. И. Татаров, Л. П. Шкловер, Н. И. Сергеева, Г. Н. Антонов, М. З. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 2, 1905 (1966).
39. А. М. Морозов, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, Оптика и спектроск., 22, 258 (1967).
40. В. К. Трунов, В. К. Рыбаков, Ж. структ. химии, 12, 546 (1971).
41. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 4, 1379 (1968).
42. M. M. Schieberg, Inorgan. Chem., 4, 762 (1965).
43. М. В. Мохосоев, Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев, Ж. неорг. химии, 14, 3205 (1969).
44. Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, Кристаллография, 15, 466 (1970).
45. В. К. Трунов, В. К. Рыбаков, Ж. неорг. химии, 14, 288 (1969).
46. М. В. Мохосоев, Е. И. Гетьман, И. Ф. Кокот, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 5, 1107 (1969).
47. M. M. Schieberg, L. Holmes, J. Appl. Phys., 35, 1004 (1964).
48. В. И. Спицын, В. К. Трунов, ДАН, 185, 864 (1969).
49. G. Van Uitert, F. W. Swanekamp, S. Preziozi, J. Appl. Phys., 33, 1176 (1962).
50. Е. М. Автиева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, В. И. Аршаева, В. В. Душицкая, Изв. вузов, сер. Химия и химич. технол. 13, 1237 (1970).
51. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, С. С. Антонова, Ж. неорг. химии, 15, 835 (1970).
52. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 6, 1665 (1970).
53. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, А. А. Котляр, В. В. Кравченко, Изв. вузов, сер. Химия и химич. технол., 12, 1179 (1969).
54. В. И. Спицын, В. Н. Рыбаков, В. К. Трунов, ДАН, 194, 830 (1970).
55. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, В. В. Кравченко, А. А. Котляр, Изв. вузов, сер. Цветная металлургия, 2, 85 (1969).
56. Б. Н. Иванов-Эмин, Е. Н. Захарикова, Ж. неорг. химии, 14, 145 (1969).
57. В. К. Трунов, Л. М. Ковба, Там же, 13, 1707 (1968).
58. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Кристаллография, 15, 57 (1970).
59. Л. М. Ковба, И. А. Муравьева, В. К. Трунов, В. И. Спицын, ДАН, сер. Химия, 175, 1290 (1967).
60. Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, М. М. Иванова, Ж. неорг. химии, 16, 1713 (1971).
61. Е. С. Разгон, Кандид. диссерт. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, 1971.
62. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, J. Chem. Phys., 36, 1797 (1962).

63. А. Р. Гижинский, Кандид. диссерт., МГУ, 1972.

64. В. К. Вальцев, А. К. Куприянов, З. А. Гранкина, Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, **4**, 960 (1968).

65. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, ДАН, сер. Кристаллография, **185**, 571 (1969).

66. L. G. Sillén, H. Sundvall, Ark. kemi Geol., **17A**, № 10 (1943).

67. П. В. Клевцов, Л. Ю. Харченко, Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, **6**, 1454 (1970).

68. П. В. Клевцов, Л. Ю. Харченко, Сб. Рост кристаллов, **7**, «Наука», М., 1967.

69. Л. Ю. Харченко, П. В. Клевцов, Кристаллография, **12**, 1097 (1967).

70. А. А. Каминский, В. В. Осико, Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, **3**, 417 (1967).

71. Л. Ю. Харченко, П. В. Клевцов, Тезисы докладов VII Междунар. конгресса и симпозиума по росту кристаллов, «Наука», М., 1966.

72. G. E. Peterson, R. M. Bridenbaugh, J. Opt. Soc. Amer., **54**, 644 (1964).

73. Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, **2**, 688 (1966).

74. В. К. Рыбаков, Кандид. диссерт., МГУ, 1971.

75. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, J. Chem. Phys., **36**, 517 (1962).

76. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Р. Ф. Клевцова, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, **5**, 1844 (1969).

77. M. Schieberg, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 553 (1965).

78. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, ДАН СССР, **177**, 1333 (1967).

79. З. Я. Польщикова, В. К. Трунов, Ж. Неорг. химии, **15**, 268 (1970).

80. Е. Я. Роде, Г. М. Балагина, М. М. Иванова, В. Н. Карпов, Там же, **13**, 1451 (1968).

81. Р. Ф. Клевцова, Н. В. Белов, Кристаллография, **15**, 43 (1970).

82. П. В. Клевцов, Л. Ю. Харченко, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, **4**, 1985 (1968).

Химико-технологический ин-т
им. Д. И. Менделеева, Москва