

- 1987р. Клевцов П. В., Перепелица О.П., Синкевич О. В., Ищенко В.М., Фоменко В. В., Нагорный П. Г.
Синтез подвійних молибдатів міді (I) і тривалентних металів $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$.
- 1987г. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Синкевич А. В., Ищенко В. Н., Фоменко В.В., Нагорный П. Г.
Синтез двойных молибдатов меди (I) и трехвалентных металлов $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$.
- 1987y. Klevtsov P. V., Perepelytsya A. P., Sinkevych A. V., Ischenko V. N., Fomenko V.V., Nagornyi P. G.
Syntesis of double molybdates of cuprum (I) and threevalent metals $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$.

Методом твердофазного синтезу в вакуумі при 480-500 °С одержані $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R=La–Lu, Y, Bi, Tn. Сполуки вивчені методами рентгенографії, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії.

Методом твердофазного синтеза в вакууме при 480-500 °С получены $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R = La–Lu, Y, Bi, Tn. Соединения изучены методами рентгенографии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

$\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R = La–Lu, Y, Bi, Tn, are prepared by method solidphase syntesis in vacuum at 480-500 °C. Compounds are learned by methods of X-ray, thermogravimetry and IR-spectroscopy.

Ключові слова: синтез, подвійні молибдати міді (I) і тривалентних металів, рентгенографія, термогравіметрія, ІЧ-спектроскопія.

Ключевые слова: синтез, двойные молибдаты меди (I) и трехвалентных металлов, рентгенография, термогравиметрия, ИК-спектроскопия.

Keywords: syntesis, double molybdates of cuprum (I) and threevalent metals, X-ray, thermogravimetry, IR-spectroscopy.

КЛЕВЦОВ П. В., ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., СИНКЕВИЧ А. В.,
ИЩЕНКО В. Н., ФОМЕНКО В. В., НАГОРНЫЙ П. Г.

СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ МЕДИ (I) И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$

Методом твердофазного синтеза в вакууме при 480-500 °С получены $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R = La-Lu, Y, Bi, Tl. Исходными компонентами служили Cu_2O , R_2O_3 и MoO_3 или Cu_2O_3 , $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_2$ (R = Ce, Pr, Tb) и MoO_3 . Методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии обнаружено пять типов структур соединений. Из них только $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$ найден кристаллизующимся в известном структурном типе $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ (разновидность структуры вольфрамита, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$). Термографически изучена термическая устойчивость двойных молибдатов.

Ранее нами были получены и описаны двойные вольфраматы состава $\text{Cu}^+\text{R}^+(\text{WO}_4)_2$ [1-3], изучена их термическая устойчивость и установлено, что $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ кристаллизуются в трех структурных типах: триклинном $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ для R-La-Dy, родственном структурному типу шеелита, и в моноклинных вольфрамитоподобных типа $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ для R-No-Lu, Y и типа $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ для R-In, Sc, Cr, Ga.

Целью настоящей работы было получение двойных молибдатов меди (I) и трехвалентных металлов состава $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$.

Исходными веществами для синтеза служили оксиды меди (I), R_2O_3 и триоксид молибдена квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.», взятые в стехиометрическом соотношении. Исходные смеси тщательно гомогенизировали в агатовой ступке, запрессовывали в медные тигли и спекали в вакууме при 480-500 °С в течение 35 ч с четырехкратной промежуточной гомогенизацией. $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, (R = Ce, Pr, Tb) получали из Cu_2O_3 , $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 .

Соединения $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ исследовали методом термогравиметрического анализа (на дериватографе системы Л. Паулик, П. Паулик и Л. Эрдей со скоростью нагревания 10 град/мин с навесками до 0,9 г в платиновых тиглях, ДТА- $1/_{10}$), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-0,5 с CuK_α -излучением) и методом ИК спектроскопии (таблетки вещества готовили на основе KBr), контроль за наличием ионов Cu^{2+} осуществляли на установке ЭПР (РЭ-1301).

На рис. 1 представлены дериватограммы отдельных $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, из кривых потери массы и ДТА которых видно, что их окисление на воздухе начинается при 250-300 °С; это проявляется в наличии размытых экзоэффектов на кривой ДТА и равномерном увеличении массы, начиная с указанного интервала значений температур. При 490-510 °С для соединения с висмутом, 520-540 °С для соединений с La-Lu, Y, 570° - для соединения с In на кривых ДТА проявляется выраженный экзоэффект, вызванный быстрым их окислением; одновременно на кривых ТГ фиксируется резкая прибыль массы. Этот эффект можно объяснить разложением соединений в твердой фазе, протекающем по схеме

$2\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2 = \text{Cu}_2\text{MoO}_4 + \text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$, $2\text{Cu}_2\text{MoO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CuMoO}_4 + 2\text{CuO}$ и интенсивным окислением первичного продукта разложения – Cu_2MoO_4 .

В результате образуется смесь из не менее чем трех веществ, плавящаяся при температурах 730-850 °С (~550 °С для соединения с Bi). Если такую смесь нагреть выше 800 °С, то Cu_2MoO_4 и CuO в расплаве отщепляют кислород, что подтверждает ход кривых ТГ.

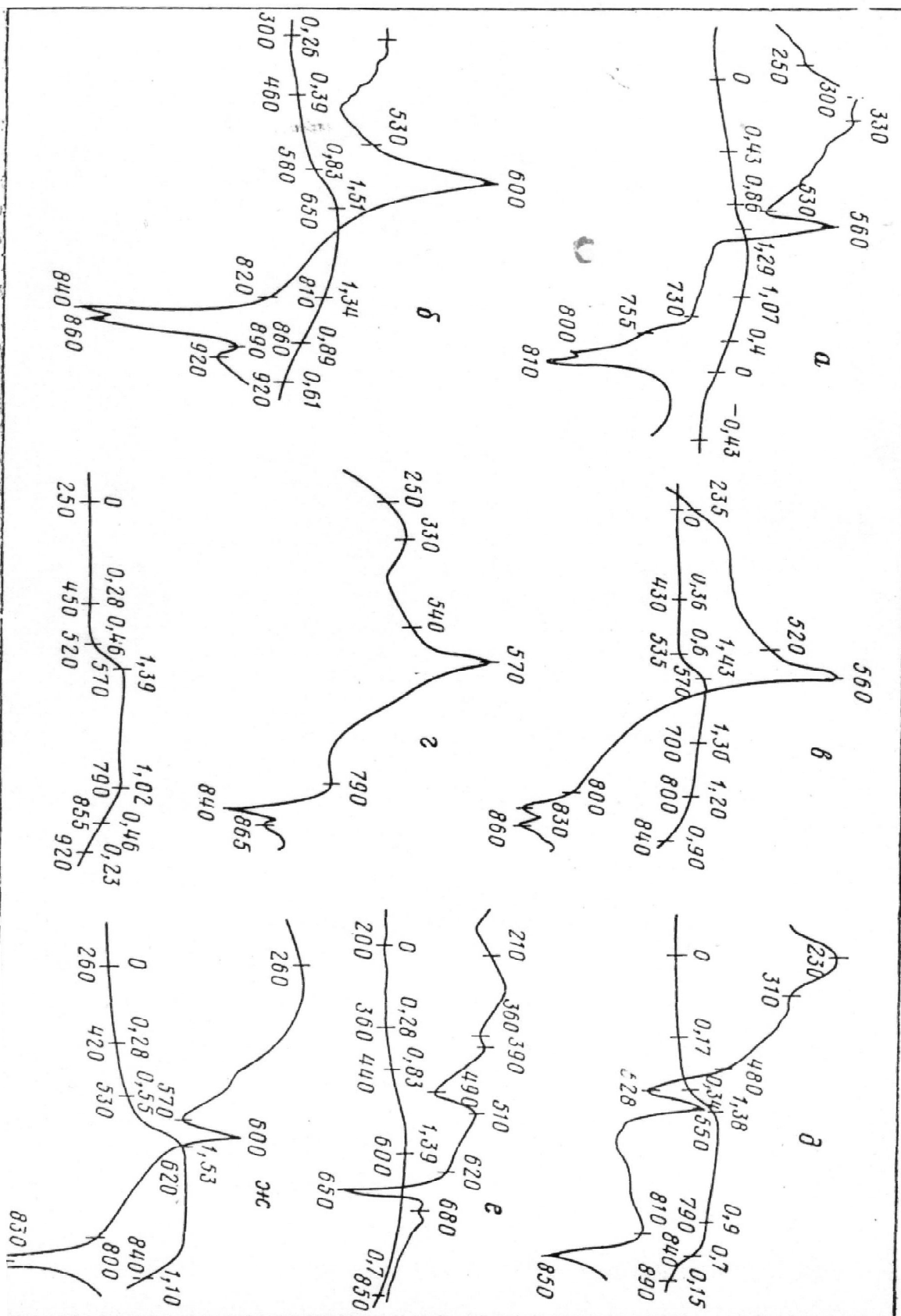


Рис. 1. Дериватограммы $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R = La (a), Nd (б), Tm (в), Yb (г), Lu (д), Bi (е), In (ж)

Рентгенографические данные $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$ *

hkl	$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl	$d, \text{\AA}$	I/I_0
020	5,76	1	350	1,865	1
111	4,18	2	440	1,836	20
111	4,10	2	260	1,781	35
021	3,787	3	40 $\bar{2}$	1,751	25
220	5,676	45	351,44 $\bar{1}$,332	1,736	25
310	3,062	7	441	1,712	30
221	2,993	95	402	1,705	25
221	2,934	100	26 $\bar{1}$	1,683	5
040	2,881	30	261	1,672	3
002	2,506	35	11 $\bar{3}$, 422	1,635	3
041	2,498	40	22 $\bar{3}$, 620	1,533	20
330	2,447	3	512, 062	1,525	4
400	2,384	20	22 $\bar{3}$, 35 $\bar{2}$, 133	1,509	15
202	2,244	5	44 $\bar{2}$, 460	1,4966	10
150	2,240	5	512, 352, 31 $\bar{3}$	1,4833	2
241, 331	2,224	7	62 $\bar{1}$	1,4758	15
420, 241	2,201	8	442	1,4668	10
202	2,195	8	370	1,4613	8
331	2,182	4	26 $\bar{2}$	1,4582	20
222	2,089	10	621	1,4548	25
222	2,051	10	313	1,4514	15
312	1,969	3	043, 262	1,4450	30
042	1,891	20	081	1,3835	15

* Дифрактограмма записана на аппарате ДРОН-2, CuK_α -излучение. Образец содержал кристаллический кремний в качестве эталона. Проиндцировано с учетом интенсивностей, полученных с монокристалла прототипа – $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$.

По данным рентгенофазового анализа двойные молибдаты $\text{CuR} \cdot (\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{La-Lu}$, Y , Bi , In , подразделяются на пять структурных типов: $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ (кирпично-красное вещество); $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ и соединения с $\text{R} = \text{Ce-Er}$, Y (вещества желто-зеленого цвета); $\text{CuBi}(\text{MoO}_4)_2$ (вещество черного цвета); $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, ($\text{R} = \text{Tm}$, Yb , Lu) (вещества черного цвета); $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$ (вещество черного цвета).

Структура $\text{CuBi}(\text{MoO}_4)_2$ шеелитоподобна. От чисто шеелитовой структуры соединений аналогичного состава она отличается, по-видимому, упорядочением катионов Cu^+ и Bi^{3+} и повышением координации атомов Mo по кислороду.

Соединения с редкоземельными элементами от La до Er и Y кристаллизуются в новых структурных типах. Их рентгенограммы довольно сложны для интерпретации. По предварительным данным, полученным методом высокотемпературной рентгенографии (дифрактометр ДРОН-0,5 с приставкой КРВ-1200), при нагревании на воздухе эти соединения приобретают в области 500°C шеелитоподобное строение¹.

Дифрактограмма $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$ (см. таблицу), аналогичная таковой для вольфрамитовой разновидности типа $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ [6], проиндцирована в рамках допущения изоструктурности этих соединений. Параметры элементарной ячейки, уточненные на ЭВМ методом наименьших квадратов, следующие: $a = 9,54$; $b = 11,52$ и $c = 5,014 \text{ \AA}$, $\beta = 91,56^\circ$. В элементарной ячейке содержатся четыре формульные единицы $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$. Вероятная пространственная группа $C_{2h}^6\text{-}C2/c$.

Исследованиями на высокотемпературном дифрактометре установлено, что в области 570°C (температура соответствует началу интенсивного экзоэффекта на кривых ДТА) происходит разложение соединения в твердой фазе. Последующее охлаждение не приводит к образованию двойного

¹ В работах [4, 5] двойные молибдаты $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ для всего ряда редкоземельных элементов и иттрия получены в структурах, производных от шеелитовой. Основной причиной несовпадения результатов могут быть более высокие температуры синтеза ($560\text{-}670^\circ\text{C}$ [4]).

молибдата: по данным рентгенофазового анализа образец достоверно содержит $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ [7] и, по-видимому, Cu_xMoO_4 . Однако преобладающей фазой образца, подвергнувшегося плавлению в опытах ДТА, является двойной молибдат $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$, что в согласии с термогравиметрическими исследованиями говорит в пользу реализации в расплаве процесса восстановления Cu^{II} до Cu^{I} , приводящего при дальнейшем охлаждении к синтезу исходного соединения.

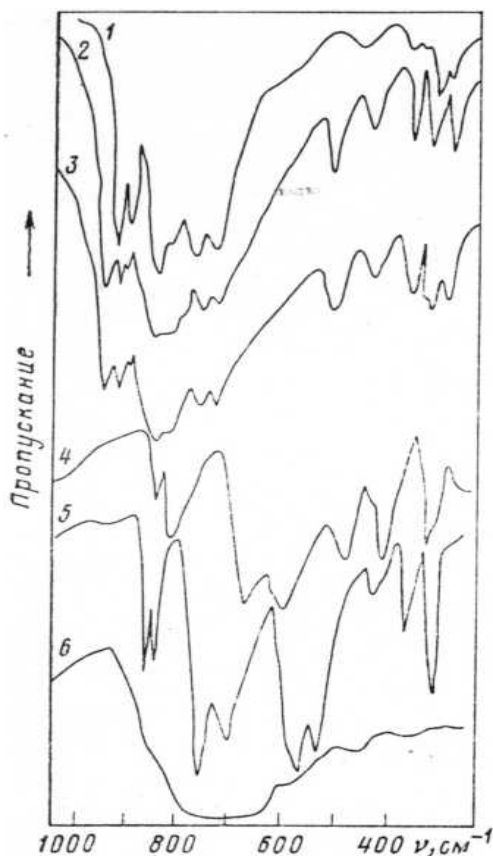


Рис. 2. ИК спектры $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{La}$ соединение в α -модификации (1), соединение в β -модификации (2), Y (3), Tm (4), In (5), Bi (6). (ИК спектрограф Parkin-Elmer)

(полиморфно и морфотропно) модификации, построенные на основе структур шеелита CaWO_4 и вольфрамитов (Fe , Mn) WO_4 . А термическая устойчивость $\text{Cu}^+\text{R}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ со всеми трехвалентными элементами значительно ниже устойчивости соответствующих вольфрамов [2, 3, 8].

Литература

1. Перепелица А. П., Синкевич А. В. Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 1241.
2. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Синкевич А. В. Кристаллография, 1980, т. 25, с. 624.
3. Клевцов П. В., Перепелица А. П. Журн. неорганической химии, 1981, т. 26, с. 2251.
4. Провоторов М. В., Арзуманян Г. А., Грошенко Н. И., Майер А. А. Коорд химия 1977, т. 3, с. 382.
5. Арзуманян Г. А. Коорд. химия, 1980, т. 8, с. 1372.
6. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. Кристаллография, 1970, т. 25, с. 294.
7. Клевцов П. В. Журн. неорганических материалов, 1968, т. 4, с. 160.
8. Голуб А. М., Синкевич А. В., Перепелица А. П., Максин В. И. III Всесоюз. соед. по химии и технологии молибдена и вольфрама (тезисы). Орджоникидзе, 1977, с. 204.

Киевский технологический
институт пищевой промышленности
Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
30.V. 1985

Надійшла _____ 2013р. Журнал неорганической химии 1987. Т. 32. № 3. с. 643-646.

Клевцов П. В., Перепелица А. П., Синкевич А. В., Ищенко В. Н., Фоменко В. В.,
Нагорный П. Г.