

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ АММОНИЯ, МЕДИ(I), СЕРЕБРА(I), ТАЛЛИЯ(I) И МЕТАЛЛОВ(III)

© А. П. Перепелица

УДК 546.776.774

Осаждением из водных растворов и твердофазным способом получены двойные молибдаты состава $MR(MoO_4)_2$, $M - NH_4^+$, Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ ; $R -$ ионы редкоземельных элементов(III), In^{3+} (для всех перечисленных однозарядных катионов), Sc^{3+} (с NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+), Bi^{3+} (с Ag^+ , Cu^+ , Tl^+), Cr^{3+} и Fe^{3+} (с Ag^+). Методы исследования: рентгенофазовый анализ, термogrавиметрия, инфракрасная спектроскопия.

Двойные молибдаты одно- и трехзарядных металлов относятся к группе соединений, обладающих люминесцентными, лазерными, полупроводниковыми, сегнето-, пьезо- и диэлектрическими свойствами [1–4]. Структура и свойства этих соединений и материалов, их содержащих, зависят как от химического состава, так и от способа получения. Последний фактор особенно проявляется в отношении тех соединений, которые обладают полиморфизмом (исследования полиморфизма соединений с серебром и таллием выполнены Клевцовым [5–8]).

Из водных растворов обычно получают низкотемпературные модификации. Поэтому данный способ оказался наиболее подходящим для синтеза и изучения соединений, претерпевающих полиморфные превращения при нагревании. Для термически устойчивых соединений довольно широко распространенным оказался твердофазный способ, а для двойных молибдатов с висмутом(III), хромом(III), железом(III) он является основным, так как в водных растворах их ионы гидролизуются.

Целью настоящей работы было исследование двойных молибдатов аммония, меди(I), серебра(I), таллия(I) и трехзарядных металлов, установление закономерности изменения их свойств в зависимости от природы одно- и трехзарядных ионов, а также определение на основании экспериментальных данных возможных областей их применения.

Экспериментальная часть

Условия синтеза из водных растворов и химический анализ гидратированных двойных молибдатов серебра(I) и таллия(I) с трехзарядными металлами описаны ранее [9, 10]. Однотипные соединения с медью(I) получены твердофазным способом в защитной атмосфере [11]; этим же

способом, но на воздухе в ряде случаев готовили двойные молибдаты серебра(I) или таллия(I) и трехзарядных металлов.

Исходные реактивы имели квалификацию «чистый», ч.д.а. (обычные синтезы), х.ч. и ос.ч. (получение специальных препаратов). Для получения двойных молибдатов аммония и редкоземельных элементов (РЗЭ) или скандия(III) на растворы хлоридов, нитратов или ацетатов трехзарядных металлов действовали избытком раствора молибдата аммония ($pH=8.0-8.5$). Выпавшие осадки фильтровали, сушили на воздухе и подвергали химическому анализу на содержание молибдена, осаждая оксихинолилат оксомолибдена, и на содержание трехзарядного металла, отделяя его предварительно в виде оксалата (РЗЭ) или гидроксида [скандий(III)]. Азот определяли выборочно по Кьельдалю. Индивидуальность полученных соединений после обезвоживания устанавливали рентгенографически (установка ДРОН УМ-1, медное излучение), для расчета рентгенографических характеристик соединений применяли набор специальных программ для ЭВМ [12]. Термическую устойчивость изучали на дериватографе при скорости нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ (навески 0.1–0.5 г, тигли платиновые и корундовые, точность измерения температуры $\pm 10^\circ C$). ИК спектры снимали на спектрографах UR-10 и UR-20 (готовили таблетки в KBr), а отнесение частот валентных колебаний тетраэдра MoO_4 выполняли по данным работы [13].

Двойные молибдаты РЗЭ и скандия(III) с аммонием. Соединения этого типа получены со скандием(III) и лантаноидами от церия(III) до эрбия(III)* [14], но сведения о них довольно неполные. Поэтому возникла необходимость получить эти соединения и изучить их свойства.

* Здесь и далее рассматриваются все ионы лантаноидов(III), кроме Pm(III).

Из водных растворов были получены соединения общей формулы $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1$ [R(III) — La] и 2 [R(III) — Ce—Lu, Y], и безводный $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$. Химический анализ подтвердил стехиометрическое соотношение элементов в их составе.

Найдено (%): La 28.8, Mo 38.9.

$\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): La 28.07, Mo 38.77.

Найдено (%): Sc 11.8, Mo 50.5.

$\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$. Вычислено (%): Sc 11.77, Mo 50.11.

Дериватограммы $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1, 2$; R(III) — РЗЭ, различны для лантана (первая группа), лантаноидов от церия до эрбия, иттрия (вторая группа), а также туллия, иттербия и лютеция (третья группа). В соединениях первых двух групп вода отщепляется в интервале 60—(170—200)°С. Термолиз соединения с лантаном(III) начинается при 320°С и сопровождается двумя экзотермическими эффектами при 415 и 470°С. Начало термического разложения соединений с элементами от празеодима(III) до эрбия(III) и с иттрием(III) соответствует 350°С, а окисление — 470—490°С. В соединениях с лантаноидами от туллия(III) до лютеция(III) отщепление катиона аммония протекает в две стадии: при 205—260 и 430—470°С. Безводный $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ претерпевает термическое разложение при 350—400°С.

Анализ ИК спектров $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ был выполнен на основании их сравнения с однотипными соединениями калия. Для $\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$, кристаллизующегося в структурном типе ромбического $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, наблюдаются частоты колебаний тетраэдра MoO_4 (см^{-1}): $\nu_1=298$; $\nu_3=870$, 860, 840, 770 и 710; $\nu_4=415$. В изоструктурной группе соединений с Ce(III)—Lu(III), Y(III) область валентных колебаний аниона MoO_4^{2-} расширена до 670 см^{-1} . Кроме того, все полосы валентных колебаний аниона MoO_4^{2-} также заметно уширены. Наиболее типично это для соединений с более тяжелыми трехзарядными ионами — Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺, в ИК спектрах которых наблюдается изменение интенсивности полос поглощения ν_1 и ν_3 , а также дополнительное расщепление полосы ν_3 .

В ИК спектре $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$, идентичном $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$, R(III) — Al, Sc, Fe, наблюдаются частоты колебаний тетраэдра MoO_4 (см^{-1}): $\nu_1=957$ и 925, $\nu_3=830$ —820 и 790, $\nu_2=453$, $\nu_4=415$ —410. Отнесение частоты ν_2 в этом случае условно, так как она может принадлежать и колебаниям подрешетки скандия(III).

Рентгенографический анализ подтвердил существование для аммониевых двойных молибдатов трех структурных типов.

Так, $\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$ изоструктурен $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, пространственная группа $Pbcn$, $a=19.00\pm 0.04$, $b=8.28\pm 0.02$, $c=5.22\pm 0.01$ Å, $d_x=3.83$ г·см⁻³. Соединения с Ce(III)—Lu(III), Y(III), наиболее вероятно, изоструктурны α -TlEr(MoO₄)₂ со структурой моноклинно-искаженного калий-иттриевого молибдата (соединения этой группы не дают качественных дифрактограмм). $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежит к структурному типу $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$, пространственная группа $P\bar{3}m1$, $a=5.777\pm 0.002$, $c=7.577\pm 0.005$ Å, $d_x=2.50$ г·см⁻³.

Двойные молибдаты меди (I) с ионами РЗЭ, висмутом (III) и индием (III). По данным термогравиметрии, термически наименее устойчив $\text{CuBi}(\text{MoO}_4)_2$, который при нагревании на воздухе легко окисляется, а продукты разложения плавятся при 490°С. Продукты окисления соединений с ионами РЗЭ в этих условиях плавятся при 510—550°С. Термически наиболее устойчиво соединение с индием(III), которое после окисления на воздухе образует продукты, плавящиеся при 570°С.

Для $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ известны пять структурных типов [11]: α -CuLa(MoO₄)₂ (красно-оранжевый); β -CuLa(MoO₄)₂ и соединения с лантаноидами от Ce(III) до Er(III), Y(III) (желто-зеленые); CuBi(MoO₄)₂ (черный); соединения с Tm(III), Yb(III) и Lu(III) (черные) с вольфрамитоподобной структурой типа NaIn(WO₄)₂ и соединение с индием(III) (черное) со структурой типа LiFe(WO₄)₂.

В ИК спектре α -CuLa(MoO₄)₂ полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям молибденового тетраэдра ν_1 в области 930—903 см^{-1} , расщепляется на две компоненты, что является прямым подтверждением неравноценности тетраэдров в структуре. Антисимметричные колебания ν_3 при 850—735 см^{-1} расщепляются на пять компонент, в то время как полоса деформационного колебания MoO_4 при 450 см^{-1} остается без изменений.

ИК спектры β -CuLa(MoO₄)₂ и $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R(III) — Ce—Er и Y, отличаются от рассмотренного дополнительным расщеплением полос симметричного валентного колебания ν_1 и деформационных колебаний ν_4 (см^{-1}): $\nu_1=955$, 920 и 910; $\nu_3=840$, 760 и 730; $\nu_{\text{as}}(\text{Mo—O—Mo})=610$; $\nu_4=505$, 435. ИК спектры этой группы соединений более сложные, чем для α -CuLa(MoO₄)₂, что

Таблица 1

Рентгенографические характеристики представителей структурных типов $MR(\text{MoO}_4)_2$
 М - Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ ; R - трехзарядный металл

Модификация и формула соединения	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				d_x ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$)	Литера- турный источник
		a	b	c	угол искажения (град)		
		Å					
$\alpha\text{-TlLa}(\text{MoO}_4)_2$	Искаженный CaWO_4	5.46	5.43	12.45	$\alpha=90.3$	5.98	[6]
$\beta\text{-TlLa}(\text{MoO}_4)_2$	CaWO_4	5.45	-	12.42	-	5.99	[6]
$\alpha\text{-TlCe}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	18.36	8.32	5.21	-	5.57	[6]
$\alpha\text{-TlSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$	14.82	8.72	5.84	-	4.98	
$\beta\text{-TlPr}(\text{MoO}_4)_2$	$\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$	6.35	-	9.52	-	5.84	[10]
$\alpha\text{-TlYb}(\text{MoO}_4)_2$	$\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$	18.37	10.00	7.73	$\alpha=95.0$	6.57	[8]
$\beta\text{-TlYb}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$	9.26	5.02	7.81	$\alpha=94.0$	6.45	[8]
$\alpha\text{-TlBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\alpha\text{-RbBi}(\text{MoO}_4)_2$	11.70	11.93	5.26	$\alpha=92.5$	6.67	[7]
$\beta\text{-TlBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$	17.19	24.04	5.29	$\alpha=91.3$	6.71	[7]
$\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$	$\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$	10.16	10.00	13.65	-	4.87	[4]
$\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$	Собственный	10.42	8.54	15.06	-	5.00	[4]
$\text{CuTm}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$	10.11	5.76	4.89	$\alpha=90$	6.40	[4]
$\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$	9.54	11.52	5.04	$\alpha=91.6$	-	[11]
$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	CaWO_4	5.35	-	11.73	-	6.56	[15]
$\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$	4.998	-	36.725	-	5.91	[16]
$\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$	7.16	7.14	14.76	$\alpha=92.1$ $\beta=87.9$ $\gamma=82.7$	4.89	[16]
$\beta\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	9.87	5.25	13.68	$\alpha=90.0$	4.55	[5]

Примечание. γ -модификации $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, R(III) - Ce-Dy, и $\beta\text{-TlR}(\text{MoO}_4)_2$, R(III) - Sc, In, не идентифицированы, так как они оказались труднозакаляемыми [8].

связано с пространственной деформацией связи Mo—O в тетраэдрах MoO_4 по мере уменьшения радиуса иона RЗЭ.

ИК спектры соединений с Tm(III)—Lu(II) по форме полос и их интенсивности в области валентных колебаний связей Mo—O наиболее близки к ИК спектрам $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$, $\alpha\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$. Наблюдаемые в области 660—590 см^{-1} полосы колебаний служат подтверждением октаэдрической координации молибдена.

В ИК спектре $\text{CuIn}(\text{WO}_4)_2$ вместо широкой полосы при 590 см^{-1} [для $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R(III) — Tm—Lu] наблюдаются две узкие интенсивные полосы при 555 и 515 и плечо при 585 см^{-1} , а вместо полосы при 660 см^{-1} (средней интенсивности) — интенсивное поглощение при 690 и плечо при 640 см^{-1} . Кроме того, появляется но-

вая интенсивная полоса при 755 см^{-1} . Это указывает на возникновение новой структуры, что связано с природой и размером катиона $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0.977$ [3] и $r_{\text{In}^{3+}} = 0.923$ Å.

Рентгенографические характеристики основных структурных типов $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ приведены в табл. 1. Соединение $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ имеет структуру типа $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$, в которой медь занимает пространственное положение лития. По данным рентгенографии и ИК спектроскопии, в структуре типа $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ имеет место снижение локальной симметрии аниона MoO_4^{2-} , эту структуру можно рассматривать как производную от $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$.

Структура $\text{CuBi}(\text{MoO}_4)_2$ шеелитоподобная, соединений с Tm(III), Yb(III) и Lu(III), а также с индием(III) — вольфрамитоподобная.

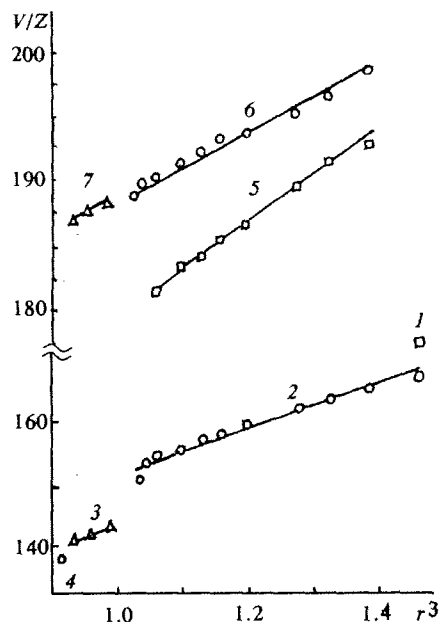


Рис. 1. Зависимость формульных объемов V/Z (Å^3) $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ (1-4) и $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$ (5-7) от радиуса [3] трехзарядного металла r (Å).

1 - $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$, 2 - $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$, 3 - $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$,
4 - $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$, 5 - $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, 6 - $\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ [3],
7 - $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$.

Существование разных структурных типов $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ подтверждает и зависимость V/Z от радиуса иона металла(III) (рис. 1).

Двойные молибдаты ионов металлов(III) и серебра(I). Соединения с ионами РЗЭ, скандием(III), индием(III) получали осаждением из водных растворов и твердофазными реакциями, а соединения с висмутом(III), железом(III) и хромом(III) — только твердофазным способом.

Термогравиметрическое и рентгенографическое исследования не обнаружили полиморфизма в соединениях с ионами РЗЭ, висмутом(III) и хромом(III), тогда как соединения с индием(III) и железом(III) полиморфны — их α -модификации обратимо переходят в β -модификации при 600 и 510°C соответственно. Плавятся все $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ инконгруэнтно, это приводит к образованию желтого осадка молибдата металла(III) и темно-коричневого расплава молибдата серебра(I). Температуры плавления лежат в пределах 1005—1110°C для всех лантаноидов(III), кроме Lu(III) и иттрия(III). Соединение с лютецием(III) плавится при 970°C, висмутом(III) — 850, хромом(III) или индием(III) — 650, железом(III) — 550, со скандием(III) разлагается в твердой фазе при 530°C.

В ИК спектрах соединений с лантаном(III)—лютецием(III) и висмутом(III), имеющих структуру шеелита, четко видны полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям тетраэдра MoO_4 (см^{-1}): $\nu_1=895-880$, $\nu_3=795-785$ и $710-700$, $\nu_4=435-405$.

В ИК спектре $\alpha\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ интенсивные полосы поглощения валентных колебаний при 680 и 560 см^{-1} указывают на октаэдрическую координацию молибдена(VI). В спектрах $\beta\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ эти колебания не наблюдаются, так как их структура не вольфрамитовая, а глазеритоподобная. ИК спектр $\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ содержит полосы, принадлежащие как октаэдрам MoO_6 , так и тетраэдрам MoO_4 .

Для $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ рентгенографически установлены пять структурных типов: CaWO_4 — для соединений с R(III) — La—Lu, Y, Bi; $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$ — для $\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$; $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ — для соединений со скандием(III) и $\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$; $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ — для $\alpha\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$; $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ — для $\beta\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ и соединения с хромом(III) [5, 15, 16] (табл. 1).

Двойные молибдаты металлов(III) и таллия(I). Соединения этого состава выделены из водных растворов с РЗЭ(III), скандием(III) и индием(III), а $\text{TlBi}(\text{MoO}_4)_2$ получен твердофазным способом. Аналогично готовили $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$ для специальных целей (исследование люминесценции или выделение определенной полиморфной модификации).

Термогравиметрический анализ $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1-3$, для воздушно-сухих образцов показал потерю ими воды до 300°C. У многих соединений на кривых ДТА фиксируются размытые экзотермические пики при 230—340°C, которые соответствуют полиморфному превращению из структуры моноклинно-искаженного в структуру ромбического калий-иттриевого молибдата [для соединений с диспрозием(III), гольмием(III), иттрием(III)] или в структуру моноклинно-искаженного цезий-празеодимового молибдата [для соединений с эрбием(III), туллимем(III), лютецием(III)]. Эндотермические пики или перегибы на кривых ДТА при 500—800°C, наблюдаемые для соединений со всеми лантаноидами(III), иттрием(III), висмутом(III) и скандием(III), связаны с обратимыми полиморфными превращениями.

Инконгруэнтно плавятся соединения типа $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$ при 870—925°C [R(III) — La, Pr—Lu, Y]. В случае если R(III) — Ce, плавление

происходит при 740°C, для R(III) — Bi — при 630, для R(III) — In — при 860, для R(III) — Sc(III) — при 960°C. Перегрев расплавов соединений до 1000°C приводит к частичному окислению Tl(I) в Tl(III).

Для типичных представителей стабильных модификаций $TlR(MoO_4)_2$ получены ИК спектры. ИК спектр $\alpha-TlLa(MoO_4)_2$ в основном сохраняет типичные полосы молибдата со структурой «разупорядоченного» шеелита: наблюдаются узкая полоса средней интенсивности при 915 cm^{-1} , соответствующая компоненте ν_1 , и полоса деформационных колебаний при 405 cm^{-1} . Полоса валентного колебания ν_3 расщепляется на три компоненты — 812, 800—770 и 710 cm^{-1} вместо двух в шеелите, что вызвано искажением тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} .

Линии спектра в области 900—750 cm^{-1} заметно уширены, что указывает на статистическое распределение ионов таллия(I) и лантана(III) в кристаллической структуре.

В ИК спектрах $\alpha-TlR(MoO_4)_2$, R(III) — лантаноиды от Ce до Tb, и $\beta-TlR(MoO_4)_2$, R(III) — Dy, Ho, Y, наблюдается дополнительное уширение

полос в области 930—670 cm^{-1} по сравнению с соединениями, имеющими структуру шеелита. При переходе от гольмия(III) к эрбию(III) в структуре $\alpha-TlR(MoO_4)_2$ происходят последовательные изменения, вследствие чего в ИК спектре $\alpha-TlEr(MoO_4)_2$ в области валентных колебаний связи Mo—O наблюдается дополнительное расщепление колебательных уровней. В области 930—670 cm^{-1} зарегистрированы шесть линий: две при 925 и 900, а остальные в области 840—675 cm^{-1} . Такие изменения вызваны деформацией тетраэдра MoO_4 и усилением взаимодействия между атомами металла(III) и кислорода.

Для $TlR(MoO_4)_2$ рентгенографически идентифицированы одиннадцать структурных типов (табл. 1), среди которых наиболее распространенными оказались типы ромбического калий-иттриевого, псевдотетрагонального рубидий-празеодимового, моноклинно-искаженных калий-иттриевого и цезий-празеодимового двойных молибдатов (рис. 2).

На рис. 2 приведены данные о структурных типах полученных двойных молибдатов. Наибо-

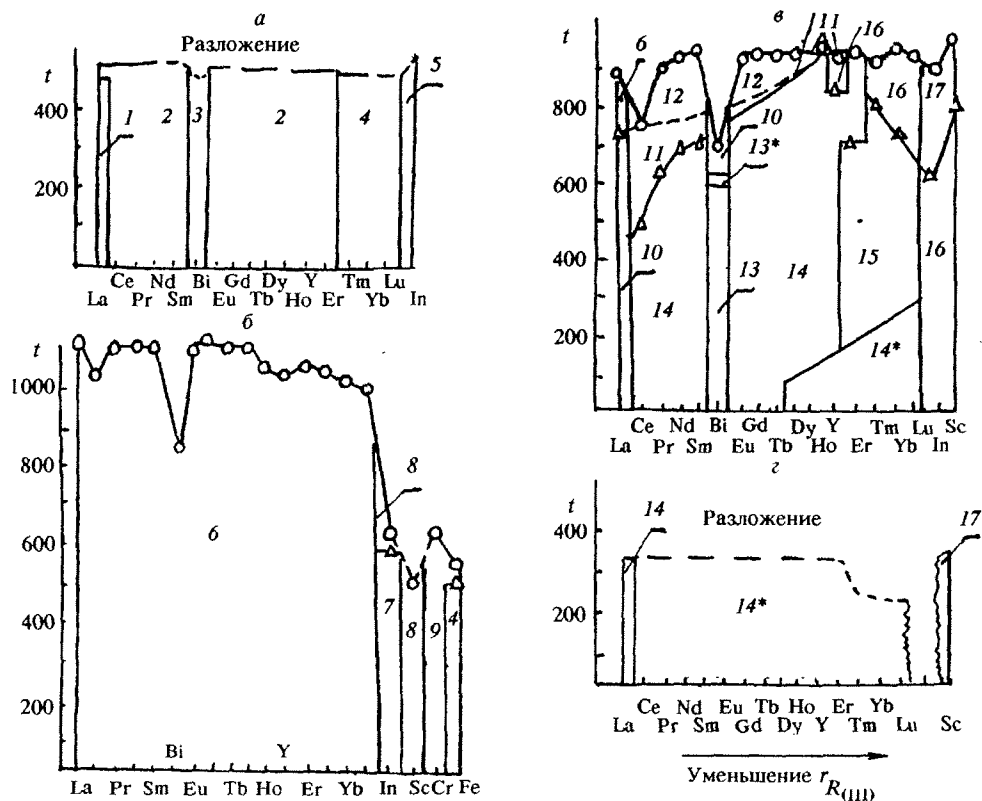


Рис. 2. Диаграммы распространения структурных типов соединений $MR(MoO_4)_2$, M — Cu^+ (а), Ag^+ (б), Tl^+ (в) и NH_4^+ (г).
t — температура (°C).

1 — $LiLa(MoO_4)_2$; 2 — $\beta-CuLa(MoO_4)_2$; 3 — $LiBi(MoO_4)_2$; 4 — $NaIn(WO_4)_2$; 5 — $LiFe(WO_4)_2$; 6 — $CaWO_4$; 7 — $Na_2Zr(WO_4)_3$; 8 — $NaIn(MoO_4)_2$; 9 — $NaFe(MoO_4)_2$; 10 — искаженный $CaWO_4$; 11 — $\gamma-RbPr(MoO_4)_2$ [3]; 12 — $\delta-RbPr(MoO_4)_2$; 13 — $RbBi(MoO_4)_2$; 13* — $\alpha-KSm(MoO_4)_2$; 14 — $KY(MoO_4)_2$; 14* — моноклинно-искаженный $KY(MoO_4)_2$, т.е. $\alpha-TlEr(MoO_4)_2$; 15 — моноклинно-искаженный $CsPr(MoO_4)_2$; 16 — $KIn(MoO_4)_2$; 17 — $KAl(MoO_4)_2$.

Таблица 2

Структурные типы синтезированных соединений типа $MR(MoO_4)_2$ и координационные числа молибдена, металла(III) и однозарядного катиона

Структурный тип	Координационное число			Пространственная группа	Формулы синтезированных соединений и их модификации
	Mo ⁶⁺	R ³⁺	M ⁺		
CaWO ₄	4	8	8	I4 ₁ /a	AgR(MoO ₄) ₂ , R(III) — La-Lu, Y, Bi; β-TlLa(MoO ₄) ₂
CaWO ₄ *	4	8	8	-	α-TlLa(MoO ₄) ₂ , β-TlBi(MoO ₄) ₂
α-KSm(MoO ₄) ₂	4	8	8	P2 ₁ /c	γ-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Ce-Dy
γ-RbPr(MoO ₄) ₂ [3]	4	8	8	Pnnn	β-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Ce-Dy, Y
α-RbBi(MoO ₄) ₂	4	8	8	P2 ₁ /c	α-TlBi(MoO ₄) ₂
KY(MoO ₄) ₂	4	8	10	Pbcn	α-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Ce-Tb, γ-TlEr(MoO ₄) ₂ , β-TlY(MoO ₄) ₂ , NH ₄ La(MoO ₄) ₂
KY(MoO ₄) ₂ *	4**	8**	10**	-	α-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Dy-Lu, Y, NH ₄ R(MoO ₄) ₂ , R(III) — Ce-Lu, Y
CsPr(MoO ₄) ₂ *	4**	8**	8**	-	β-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Er-Lu
NaFe(MoO ₄) ₂	4	6	8	C2/c	AgCr(MoO ₄) ₂ , β-AgFe(MoO ₄) ₂
NaIn(MoO ₄) ₂	4	6	7	P $\bar{1}$	AgSc(MoO ₄) ₂ , β-AgIn(MoO ₄) ₂
α-LiLa(MoO ₄) ₂	4	9	5	Pbca	α-CuLa(MoO ₄) ₂
KAl(MoO ₄) ₂	4	6	12	P $\bar{3}$ 1	β-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — In, Sc, NH ₄ Sc(MoO ₄) ₂
KIn(MoO ₄) ₂	4	6	11	Pnam	γ-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Tm-Lu, α-TlR(MoO ₄) ₂ , R(III) — In, Sc
Na ₂ Zr(WO ₄) ₃	4.6	6	8	I4 ₁	α-AgIn(MoO ₄) ₂
LiFe(WO ₄) ₂	6	6	6	C2/c	CuIn(MoO ₄) ₂
NaFe(WO ₄) ₂	6	6	6	P2/c	α-AgFe(MoO ₄) ₂ , CuR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Tm-Lu
β-CuLa(MoO ₄) ₂ *	4	9**	5**	-	β-CuLa(MoO ₄) ₂ , CuR(MoO ₄) ₂ , R(III) — Ce-Er, Y

* Структура не изучена.

** Координационное число точно не установлено.

лее распространены среди них три структурных типа: шеелит для AgR(MoO₄)₂, R(III) — все лантаноиды, Y, Bi и β-TlLa(MoO₄)₂; KY(MoO₄)₂ для α-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Ce-Tb, β-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Dy, Ho, Y, γ-TlEr(MoO₄)₂ и NH₄La(MoO₄)₂; моноклинно-искаженный KY(MoO₄)₂, т.е. α-TlEr(MoO₄)₂ для NH₄R(MoO₄)₂, R(III) — лантаноиды, кроме лантана, и α-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Dy-Lu, Y (табл. 2).

Структуры типа α-RbBi(MoO₄)₂ и α-KSm(MoO₄)₂ найдены только для α- и β-TlBi(MoO₄)₂ [7]. Соединения β-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Ce-Dy, и γ-

TlY(MoO₄)₂ принадлежат к структурному типу ромбического рубидий-празеодимового молибдата, а β-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Er, Yb, Lu — к типу моноклинно-искаженного рубидий-празеодимового молибдата.

Соединения β-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Sc, In, и NH₄Sc(MoO₄)₂ имеют структуру типа гексагонального KAl(MoO₄)₂, производную от известного минерала глазерита, а α-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Sc, In, и γ-TlR(MoO₄)₂, R(III) — Tm-Lu, кристаллизуются по типу ромбического KIn(MoO₄)₂.

Вещества AgCr(MoO₄)₂ и β-AgFe(MoO₄)₂ относятся к группе соединений с моноклинно-иска-

женной глазеритоподобной структурой типа $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$, тогда как $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$ и $\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ кристаллизуются в структурном типе $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ [5].

На примере изоструктурности $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ и $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдается изоморфизм соединений меди(I) и лития. Соединения $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R(III)} - \text{Tm-Lu}$, идентифицированы при допущении их изоструктурности моноклинному $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$, а $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$ — моноклинному $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$; $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R(III)} - \text{Ce-Er, Y}$, образуют новый тип структуры, которую можно рассматривать как производную от известной структуры $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$.

Среди всех структурных типов полученных соединений переходное положение занимает $\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, структура которого состоит как из тетраэдров MoO_4 , так и октаэдров MoO_6 [16], все другие структуры построены либо из тетраэдров MoO_4 , либо из октаэдров MoO_6 .

Большинство типов структур рассмотренных соединений изучено ранее [1—3], неисследованными остаются структуры $\alpha\text{-TlLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\beta\text{-TlYb}(\text{MoO}_4)_2$ и $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$.

Из рис. 2 можно сделать вывод, что границы структурных типов исследованных соединений чаще всего находятся между лантаном(III) и церием(III), эрбием(III) и тулнием(III) и между лютецием(III) и индием(III). Это вызвано не только заметной разницей в величинах радиусов отмеченных металлов(III), но разной их природой, в частности электронным строением.

О возможных областях использования полученных двойных молибдатов. С практической точки зрения, в ряду веществ типа $\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$ представляют интерес сравнительно недорогие соединения с лантаном(III) или церием(III), которые легко осаждаются на поверхность оксидных носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликата) и, превращаясь после термообработки в тетрамолибдаты, образуют активные компоненты катализаторов.

Соединения типа $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ окисляются при нагревании на воздухе (250—600°C) и присоединяют кислород, отщепляя его выше 600°C. Эти соединения, в частности $\text{CuBi}(\text{MoO}_4)_2$, обладают каталитической активностью в реакции горения гидридов металлов.

По данным электрофизических измерений [4], $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R(III)} - \text{La-Er, Y}$, характеризуются сглаженной частотной зависимостью диэлектрической проницаемости [$\epsilon = 5.3 - 5.7$ (на частоте 1 кГц)] и удельным электрическим

сопротивлением около $8 \cdot 10^8 - 6 \cdot 10^{11}$ Ом·см (при 300 К), которое мало зависит от температуры.

Вещества $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R(III)} - \text{Tm-Lu}$, с диэлектрической проницаемостью 280—2900 (на частоте 1 кГц) и удельным электрическим сопротивлением $(1.2 - 2.0) \cdot 10^5$ Ом·см, возможно, смогут служить материалами в датчиках для измерения низких температур (в области 30—140 К их электрическая проводимость линейно возрастает с увеличением температуры).

Не исключена также перспектива применения $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ в датчиках контроля содержания атмосферного озона.

Исследование люминесцентных свойств показывает, что соединения типа $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{M} - \text{Ag}^+$, Tl^+ , при $\text{R(III)} - \text{La, Y}$ являются основой, а при $\text{R(III)} - \text{Eu, Dy, Er}$ — активаторами люминофоров для цветного изображения [17].

Выводы

Из водных растворов с последующим обезвоживанием или твердофазным способом получены $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{M} - \text{NH}_4^+$, Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ ; $\text{R} -$ ион РЗЭ(III), In(III) (для всех указанных однозарядных катионов), Sc^{3+} (с NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+), Bi^{3+} (с Cu^+ , Ag^+ , Tl^+), Cr^{3+} и Fe^{3+} (с Ag^+), которые изучены методами термогравиметрии, ИК спектроскопии и рентгенографии.

Построены диаграммы закономерного формирования структурных типов соединений в последовательном по размеру атомного радиуса ряду трехзарядных металлов.

Работа была частично поддержана Международной Соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP) Международного фонда «Возрождение», грант № АРУ 063082.

Список литературы

- [1] Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // ЖСХ. 1977. Т. 18. № 3. С. 421—437.
- [2] Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. Л.: Наука, 1990. 255 с.
- [3] Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллография и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
- [4] А.с. 1724582, МКИ 4 С 01 г 39/00, 17/00, 3/00. Способ получения двойных молибдатов меди(I) и редкоземельных элементов.
- [5] Клевцов П.В., Перепелица А.П. // ЖНХ. 1984. Т. 29. № 9. С. 2261.

- [6] Клевцов П.В., Перепелица А.П., Голуб А.М. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 4. С. 771-774.
- [7] Клевцов П.В., Перепелица А.П., Клевцова Р.Ф. // ЖНХ. Т. 28. № 3. С. 645-649.
- [8] Клевцов П.В., Перепелица А.П., Голуб А.М. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 2. С. 309-313.
- [9] Голуб А.М., Перепелица А.П., Слободяник Н.С. и др. // ЖНХ. 1976. Т. 21. № 4. С. 1142-1144.
- [10] Перепелица А.П., Голуб А.М. // ЖНХ. 1976. Т. 21. № 11. С. 2918-2923.
- [11] Клевцов П.В., Перепелица А.П., Синкевич А.В. и др. // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 3. С. 643-646.
- [12] Нахмансон М.С., Антошульский А.Г. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1985. № 33. С. 27-41.
- [13] Петров К.И., Полозникова М.В., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 133 с.
- [14] Shwing-Weill M.-J. // Bl. Chim. France. 1972. № 5. P. 1754-1761.
- [15] Перепелица А.П., Артеменко М.В., Ищенко В.Н. // ЖНХ. 1983. Т. 28. № 8. С. 1981-1983.
- [16] Клевцов П.В., Солодовников С.Ф., Перепелица А.П. и др. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 4. С. 701-707.
- [17] Перепелица А.П., Ищенко В.Н., Пищай И.Я. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 2. С. 285-286.