

СИСТЕМА ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ $MR(MoO_4)_2$ ($M—Cu, Ag, Tl, NH_4, CH_3NH_3, R—$ ТРИВАЛЕНТНИЙ МЕТАЛ)

Синтезовано 86 подвійних молібдатів складу $MR(MoO_4)_2$ (I), $M—Cu, Ag, Tl, NH_4, CH_3NH_3$, $R—$ тривалентний метал, осадженням з водних розчинів або твердофазним методом. Сполуки (I) систематизовані на основі діаграм температура — зменшення радіуса тривалентного металу, описані поля існування окремих структурних модифікацій. Обговорена перспектива створення матеріалів з люмінесценцією в червоній області спектра.

В літературі досить детально описані подвійні молібдати лужних і тривалентних металів [1]. Науковий інтерес до цих сполук викликаний тим, що вони мають цілий комплекс важливих у практичному відношенні властивостей. На їх основі створені люмінофори, лазерні кристали, сегнето- та п'єзоелектрики. Крім цього, на прикладі цих сполук зручно вивчати вплив величини радіуса та природи одно- і тривалентного катіонів на тип кристалічної структури, що необхідно враховувати при створенні неорганічних матеріалів.

В останні роки опубліковано ряд робіт, в яких представлені результати досліджень подвійних молібдатів, тривалентних металів і міді (I) [2,3], срібла [4–6], талію [7–9]. Деяко раніше були опубліковані роботи про окремі подвійні молібдати амонію з рідкісноземельними елементами [10] або скандієм [11]. Будь-які відомості про існування подвійних молібдатів тривалентних металів і метиламонію нами не виявлені.

В цьому повідомленні систематизовані 86 однотипних сполук складу $MR(MoO_4)_2$, $M—Cu, Ag, Tl, NH_4, CH_3NH_3, R—La—Lu, Y, In$ (з міддю, сріблом і талієм), Sc (крім сполуки з міддю) та Bi (лише з сріблом). Сполуки одержані осадженням з водних розчинів у випадку $M—Ag, Tl, NH_4, CH_3NH_3$, спіканням на повітрі — з $M—Ag, Tl$ або спіканням у вакуумі — $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст. чи атмосфері гелію або аргону для $CuR(MoO_4)_2$.

Склад сполук встановлено хімічним аналізом, а самі сполуки досліджені методами термогравиметрії, ІЧ-спектроскопії, РФА (для більшості з них похибка у визначенні параметрів елементарної комірки $\Delta a = \Delta b = \Delta c = 0.01—0.02 \text{ \AA}$, для інших випадків значення похибки наведено в тексті). Для окремих сполук та твердих розчинів на їх основі записані спектри люмінесценції в видимій області, досліджені електрофізичні властивості подвійних молібдатів міді (I) та РЗЕ.

Синтезовані сполуки систематизовані за допомогою діаграм температура — зменшення радіуса тривалентного металу.

В системі сполук $CuR(MoO_4)_2$, $R—La—Lu, Y, In$ (рис. 1 а), більшість яких стабільні в вакуумі — до $500 \text{ }^\circ\text{C}$, виявлено 5 структурних типів: 1-й — $\alpha\text{-LiLa}(MoO_4)_2$ з лантаном (α -модифікація), ромбічна сингонія, пр. гр. $Rbca$, $a=10.16$; $b=10.00$; $c=13.65 \text{ \AA}$; 2-й — має структуру $\beta\text{-CuLa}(MoO_4)_2$, він поширюється серед сполук з $R—La$ (β -модифікація) і $Ce—Er, Y$, ромбічна сингонія, для типової сполуки цієї групи $CuGd(MoO_4)_2$ $a=10.18$; $b=8.35$; $c=14.77 \text{ \AA}$; 3-й — $CuBi(MoO_4)_2$, структура цієї сполуки шеелітоподібна і, найімовірніше, ідентична $\alpha\text{-LiBi}(MoO_4)_2$; 4-й тип моноклінного $NaIn(WO_4)_2$ з $R—Tm—Lu$, пр. гр. $P2/c$, для $CuYb(MoO_4)_2$, $a=10.13$; $b=5.75$; $c=4.88 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$; 5-й тип $LiFe(WO_4)_2$, в якому кристалізується моноклінний $CuIn(MoO_4)_2$, пр. гр. $C2/c$, $a=9.54$; $b=11.52$; $c=5.04 \text{ \AA}$, $\beta=91.56 \text{ }^\circ$.

$CuR(MoO_4)_2$ за своїми електрофізичними властивостями діляться на групу діелектриків зі зглаженою частотною залежністю у випадку з $R—Pr, Gd—Ho$ і групу напівпровідників з $R—Tm—Lu$ [12].

В ряду сполук $AgR(MoO_4)_2$ розрізняють п'ять інших структурних типів (рис. 1 б), серед яких найбільш поширений структурний тип шееліту для $R—La—Lu, Y, Bi$, тетрагональна сингонія, пр. гр. $I4_1/a$ для сполуки з тербієм $a=5.24$; $c=11.46 \text{ \AA}$.

Подвійні молібдати срібла з індієм, скандієм, залізом та хромом відрізняються своєю структурою і термічною стійкістю від однотипних сполук РЗЕ. Поліморфізм цих сполук, як і $TlR(MoO_4)_2$, був детально досліджений П. В. Клевцовим за допомогою методу високотемпературної рентгенографії [5,6,8,9,12].

Низькотемпературний α - $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ належить до структурного типу $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ тетрагональної сингонії, пр. гр. $I4_1/a$, $a=4.998$; $c=36, 725 \text{ \AA}$ [6]. Високотемпературний β - $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$, який розкладається в твердій фазі при 530°C , ізоструктурні триклінному $\text{NaSc}(\text{MoO}_4)_2$, пр. гр. PI , $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$ має параметри елементарної комірки: $a=7.12$; $b=7.08$; $c=14.78 \text{ \AA}$; $\alpha=92.1$; $\beta=88.1$; $\gamma=83.4^\circ$.

Для α - $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ характерна вольфрамітоподібна структура, яка раніше виявлена для моноклінного $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ пр. гр. $P2/c$, $a=10.09$; $b=5.74$; $c=4.92 \text{ \AA}$; $\beta=90.1^\circ$. β - $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ ізоструктурні моноклінному $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$, пр. гр. $C2/c$, для $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ $a=9.80$; $b=5.22$; $c=13.62 \text{ \AA}$; $\beta=90.2^\circ$ [5].

З усієї групи подвійних молібдатів срібла та тривалентних металів сполуки з вмістом ітрію та європію були вибрані як складові компоненти твердого розчину $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$, $x=0.05-0.40$ (табл. 1), який при збудженні ультрафіолетовим промінням дає спектр люмінесценції в червоній області. Для твердого розчину цього складу властиве концентраційне гасіння люмінесценції, яке характерне для шеелітових структур.

Т а б л и ц я 1

Результати рентгенофазового аналізу твердих розчинів $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

Склад твердого розчину	Параметри елементарної комірки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Na}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{MoO}_4)_2$	5.2005 (1)		11.342 (1)
$\text{Na}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{MoO}_4)_2$	5.2033 (1)		11.368 (1)
$\text{Na}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{MoO}_4)_2$	5.2199 (1)		11.409 (1)
$\text{Na}_{0.60}\text{Ag}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Eu}_{0.40}(\text{MoO}_4)_2$	5.2240 (1)		11.442 (1)
$\text{K}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{MoO}_4)_2$	18.313 (2)	7.951 (1)	5.071 (1)
$\text{K}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{Y}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}(\text{MoO}_4)_2$	18.322 (2)	7.967 (1)	5.088 (1)
$\text{K}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Y}_{0.70}\text{Eu}_{0.30}(\text{MoO}_4)_2$	18.358 (2)	7.987 (1)	5.088 (1)
$\text{K}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Eu}_{0.40}(\text{MoO}_4)_2$	18.304 (2)	8.017 (1)	5.098 (1)

Т а б л и ц я 2

Рентгенографічні характеристики типових представників структурних типів в системі $\text{TR}(\text{MoO}_4)_2$, R—La—Lu, Y, Bi, In, Sc [7,8]

Номер модифікації (рис. 1, а)	Формула сполуку та її модифікація	Структурний тип	Просторова група	Z	Параметри елементарної комірки, Å			
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
6	β - $\text{TiLa}(\text{MoO}_4)_2$	CaWO_4	$I4_1/a$	2	5.45		12.42	
10	α - $\text{TiLa}(\text{MoO}_4)_2$	Спотвор. CaWO_4	—	2	5.46	12.45	5.43	90.3
11	α - $\text{TiGd}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	$Pbnm$	4	18.58	8.08	5.12	
12	β - $\text{TiPr}(\text{MoO}_4)_2$	γ - $\text{RbPr}(\text{MoO}_4)_2$	$Pnnl$	2	6.35	6.35	9.52	
13	γ - $\text{TiTb}(\text{MoO}_4)_2$	δ' - $\text{RbPr}(\text{MoO}_4)_2$	—		Модифікація не загартовується			
14	α - $\text{TiBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{RbBi}(\text{MoO}_4)_2$	$P2_1/c$	4	11.70	11.93	5.26	92.5
15	β - $\text{TiBi}(\text{MoO}_4)_2$	α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$	$P2_1/c$	12	17.19	24.04	5.29	91.3
16	α - $\text{TiEr}(\text{MoO}_4)_2$	Спотвор. $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	—	—	18.37	10.00	7.73	95
17	β - $\text{TiEr}(\text{MoO}_4)_2$	Спотвор. $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$	—	2	9.26	5.02	7.81	94
18	α - $\text{TiIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$	$Pnmm$	4	14.78	8.75	5.88	
19	β - $\text{TiIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$	i^7ml	1	Модифікація в індивідуальному стані не виділена			

Щодо системи подвійних молібдатів талію та тривалентних металів, то тут має місце найбільш багатий поліморфізм [7—9]. Для сполук цієї групи виявлено одинадцять структурних типів (рис. 1, а), рентгенографічні характеристики яких представлені в табл. 2. З рис. 1 в помітно, що діаграма поширення структурних типів талієвих подвійних молібдатів достатньо складна. Поліморфізм цих сполук має оборотний характер і здебільшого призводить до утворення при зниженні температури метастабільних модифікацій. Це служить в більшості випадків основною перешкодою при спробах виростити лазерні монокристали цих сполук із стабільними оптичними характеристиками.

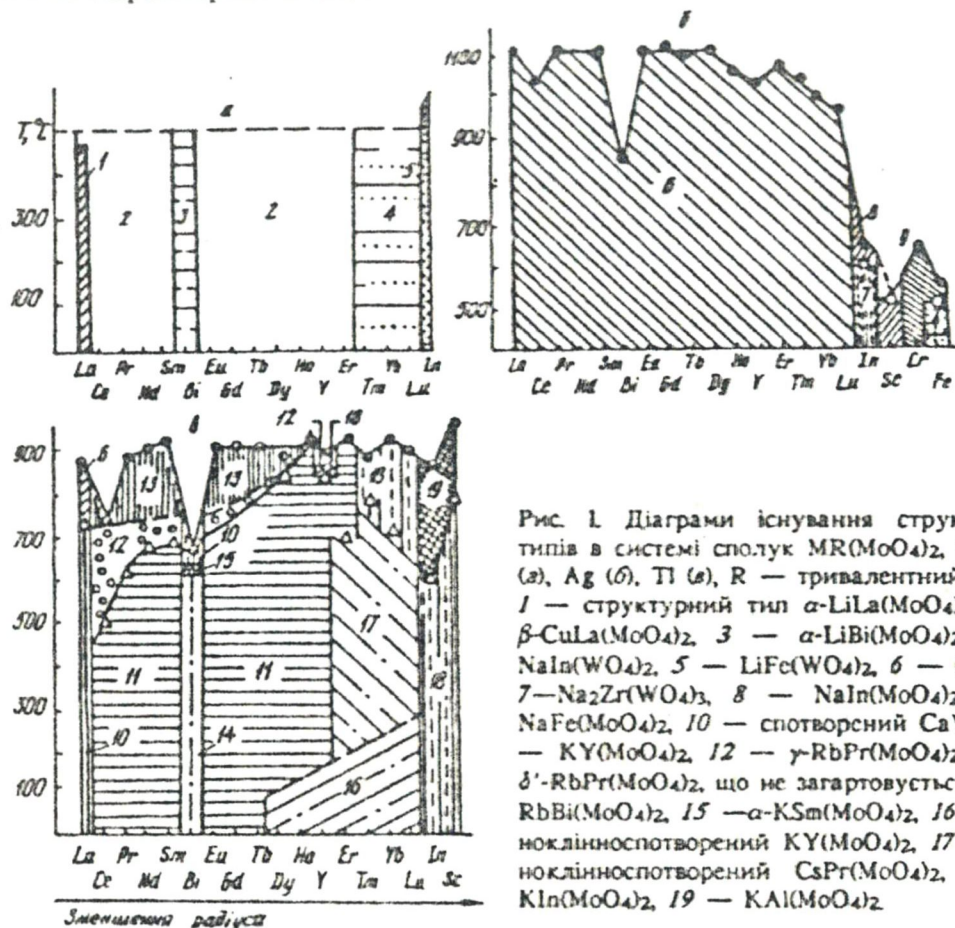


Рис. 1. Діаграми існування структурних типів в системі сполук $MR(MoO_4)_2$, $M - Cu$ (а), Ag (б), Tl (в), R — тривалентний метал. 1 — структурний тип $\alpha-LiLa(MoO_4)_2$, 2 — $\beta-CuLa(MoO_4)_2$, 3 — $\alpha-LiBi(MoO_4)_2$, 4 — $NaIn(WO_4)_2$, 5 — $LiFe(WO_4)_2$, 6 — $CaWO_4$, 7 — $Na_2Zr(WO_4)_3$, 8 — $NaIn(MoO_4)_2$, 9 — $NaFe(MoO_4)_2$, 10 — спотворений $CaWO_4$, 11 — $KY(MoO_4)_2$, 12 — $\gamma-RbPr(MoO_4)_2$, 13 — $\delta'-RbPr(MoO_4)_2$, що не загартується, 14 — $RbBi(MoO_4)_2$, 15 — $\alpha-KSm(MoO_4)_2$, 16 — моноклінноспотворений $KY(MoO_4)_2$, 17 — моноклінноспотворений $CsPr(MoO_4)_2$, 18 — $KIn(MoO_4)_2$, 19 — $KAl(MoO_4)_2$.

Діаграма, яка приведена на рис. 1, в, з урахуванням природи поліморфізму [7,8] дає можливість визначити температурні області стабільних модифікацій $TlR(MoO_4)_2$ і на цій підставі здійснювати синтез полікристалічних матеріалів відомої структури. Зокрема, керуючись таким принципом одержано червоний люмінофор складу $K_{1-x}Tl_xY_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$, $x = 0.05-0.60$, що являє собою твердий розчин, для якого відсутній ефект концентраційного гасіння (див. табл. 1).

На рис. 2 показані діаграми існування структурних типів $MR(MoO_4)_2$, $M - NH_4$, CH_3NH_3 , $R - La-Lu, Y, Sc$. Для $NH_4La(MoO_4)_2$ знайдено структурний тип $KY(MoO_4)_2$ ромбічної сингонії, пр. гр. $Pbna$, $a = 19.00$ (4); $b = 8.28$ (2); $c = 5.22$ (1) Å. $NH_4R(MoO_4)_2$, $R - Ce-Lu$, ізоструктурні $\alpha-TlEr(MoO_4)_2$, тобто мають структуру моноклінноспотвореного $KY(MoO_4)_2$. $NH_4Sc(MoO_4)_2$ структурно ідентичний гексагональному $KAl(MoO_4)_2$, пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a = 5.777$ (2); $c = 7.577$ (5) Å.

В системі $CH_3NH_3R(MoO_4)_2$, $R - La-Lu, Y, Sc$, виявлено лише два структурних типа: $\alpha-TlEr(MoO_4)_2$, який існує в ряду сполук з амонієм, та тип ромбічного $KIn(MoO_4)_2$ для $CH_3NH_3Sc(MoO_4)_2$, пр. гр. $Pnam$, $a = 14.69$; $b = 8.50$; $c = 5.77$ Å.

Для виділених подвійних молибдатів тривалентних металів та амонію або метиламонію поки що не знайдено можливу область застосування, що обумовлено їх низькою термічною стійкістю.

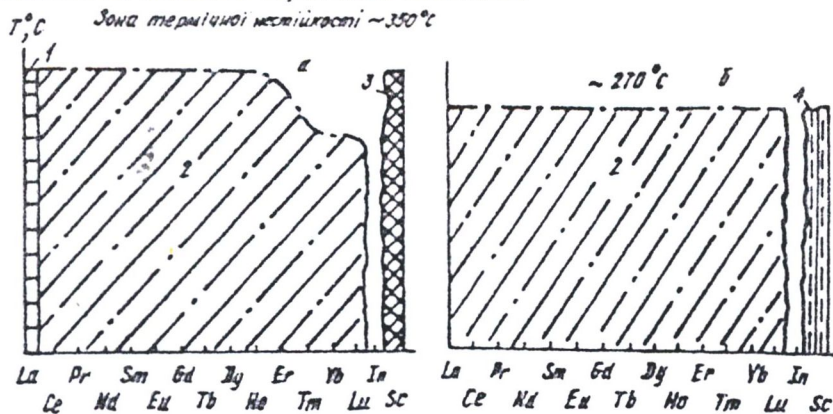


Рис. 2. Діаграми існування структурних типів в системі сполук $MR(MoO_4)_2$, $M-NH_4$ (а), CH_3NH_2 (б), R — тривалентний метал. 1 — структурний тип $KU(MoO_4)_2$, 2 — множинноспотворений $KU(MoO_4)_2$, 3 — $KAl(MoO_4)_2$, 4 — $KIn(MoO_4)_2$.

Розглянуті діаграми існування структурних типів $MR(MoO_4)_2$ достатньо ілюстративні, але помітно розрізнені. Таку незручність можна усунути побудовою діаграми термодинамічна функція (ΔH° , ΔG°) — співвідношення радіуса одновалентного катіона до радіуса тривалентного катіона r_M^+ / r_R^{3+} . В [13] використана діаграма $\Delta H^\circ - r_M^+ / r_R^{3+}$ для об'єднання всіх сполук $MR(MoO_4)_2$, $M-Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Tl, NH_4$ в одну систему, де чітко окреслені області існування певних структурних типів, виділені границі переходів одних типів в інші, намічені найбільш імовірні типи структур для маловивчених або ще невідомих сполук. Так, згідно [15] було передбачено можливість існування структурного типу $KU(MoO_4)_2$ для сполук $NH_4R(MoO_4)_2$, що знайшло експериментальне підтвердження.

Науковий принцип, що впливає з діаграми $\Delta H^\circ - r_M^+ / r_R^{3+}$ для $MR(MoO_4)_2$ дозволяє здійснювати цілеспрямований синтез нових сполук і матеріалів з напередзаданими властивостями [14,15].

РЕЗЮМЕ. Синтезовано 86 подвійних молибдатів складу $MR(MoO_4)_2$ (I), $M-Cu, Ag, Tl, NH_4, CH_3NH_2$, R — тривалентний метал, осажденим з водних розчинів або твердофазним методом. Сполучення (I) систематизовані на основі діаграм температура — зменшення радіуса тривалентного металу, описані поля існування окремих структурних модифікацій. Обсуждена перспектива створення матеріалів з люмінесценцією в червоній області спектра.

SUMMARY. 86 compounds with general formula of $MR(MoO_4)_2$, $M-Cu, Ag, Tl, NH_4, CH_3NH_2$ (I) are prepared. Compounds (I) are systematized on the base of the diagrams of temperature—radius (increase in radius r_R^{3+}) the fields of existence of individual structural types are described. The perspective of creation of materials with luminescence in red region of the spectra is discussed.

1. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодний Ю. А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. -Л.: Наука, 1986.
2. Арзуманян Г. А. // Координац химия. -1982. -8, № 10. -С. 1372—1378.
3. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Синкевич А. В. и др. // Журн. неорган. химии. -1987. -32. -С. 643—646.
4. Голуб А. М., Перепелица А. П., Слободяник Н. С., Попель П. П. // Журн. неорган. химии. -1976. -21, № 4. -С. 1142—1144.
5. Клевцов П. В., Перепелица А. П. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 9. -С. 2261—2265.
6. Клевцов П. В., Солодовников С. М., Перепелица А. П. и др. // Кристаллография. -1984. -№ 4. -С. 701—707.
7. Перепелица А. П., Голуб А. М. // Журн. неорган. химии. -1976. -21, № 11. -С. 2918—2923.
8. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Голуб А. М. // Кристаллография. -1977. -22, № 4. -С. 771—774.
9. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Клевцова Р. Ф. // Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 3. -С. 645—649.
10. Зайцев Б. Е., Захариков И. Е., Иванов-Эмин Б. Н. и др. // Журн. неорган. химии. -1969. -14, № 6. -С. 1493—1496.
11. Иванов-Эмин Б. П., Филатенко Т. А., Зайцев Б. Е. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1970. -13, № 10. -С. 1409—1412.
12. А. с. 1724582 А 1, СССР. С 01 G 39/00, 17/00, 3/00 /Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Алексеева З. М., Фоменко В. В., Микитченко В. Ф. - Оpubл. 08.12.1991. // Открытия. Изобрет. - 1992. - № 13.
13. Казанюк Д. С., Перепелица А. П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1984. -20, № 4. -С. 653—658.
14. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. // Журн. структур. химии. -1977. -18, № 3. -С. 421—437.
15. Положительное решение на заявку 4908930. Люминофор с красным излучением /А. П. Перепелица, В. Н. Ищенко, С. Г. Неделько, В. В. Фоменко. -Принято 26.12.91.