

УДК 546.77.65.57+66.097.3

*А. М. ГОЛУБ, А. П. ПЕРЕЦЕЛИЦА, Н. С. СЛОВОДЯНИК,
П. П. ПОПЕЛЬ*

ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СЕРЕБРА (I)

Впервые получены двойные молибдаты $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$, где R—Y, La—Lu. Методом визуально-политермического анализа показано, что соединения плавятся incongruently при 970–1100° С. Рентгенографически определены параметры элементарных ячеек $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$, кристаллизующихся в структурном типе шеелита тетрагональной сингонии. Установлено, что в ряду лантан — лютеций объем элементарной ячейки названных соединений уменьшается.

Двойные молибдаты щелочных и редкоземельных элементов изучены достаточно полно [1–3]. Что же касается двойных молибдатов р.з.э. и серебра, о существовании которых уже сообщалось [4], то они в литературе

не представлены. В связи с этим целью настоящей работы является получение названных соединений и изучение их свойств.

В качестве исходных реактивов были использованы нитраты РЗЭ, серебра, молибдат натрия, оксиды р.з.э., а также триоксид молибдена квалификации «х.ч» и «ч.д.а.».

Рентгенограммы двойных молибдатов серебра и р.з.э. снимали на установке УРС-70 с отфильтрованным K_{α} -излучением, а дериватограммы — на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей. Температуры плавления определяли с точностью $\pm 20^{\circ}\text{C}$ визуально-политермическим методом с записью кривых охлаждения на потенциометре ЭПН 09 МЗ.

$\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ получали при спекании нитрата серебра, оксида р.з.э. и триоксида молибдена в стехиометрическом соотношении первоначально при $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч, последующей гомогенизацией и спеканием при $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ на протяжении 6 ч.

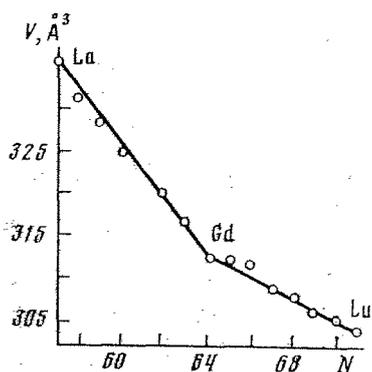
При получении этих соединений из водных растворов к горячей смеси ($90\text{--}95^{\circ}\text{C}$) 0,2 мол растворов нитрата серебра (рН 1,8) и нитрата р.з.э. (рН 4,5–5,5) приливали 0,2 мол раствор молибдата натрия (рН 7,6) с таким расчетом, чтобы в исходной смеси достигалось соотношение $[\text{Ag}^+]:[\text{R}^{3+}]:[\text{Mo}^{6+}] = 1:1:2,0\text{--}2,3$. Выпавшие осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе, а затем анализировали на серебро в отдельной навеске роданидным методом. Вторую навеску растворяли в 4–6 мл HNO_3 (1:3), доводили до 100 мл водой и отделяли серебро в виде AgCl , в фильтрате определяли р.з.э. и молибден, как описано ранее [5] (см. табл. 1).

Полученные соединения исследовали методом термогравиметрического анализа. На кривых ДТА соединений, осажденных из водных растворов при $135\text{--}180^{\circ}\text{C}$, зафиксированы размытые эндоэффекты, вызванные отщеплением воды. Перегибы на этих кривых при $260\text{--}420^{\circ}\text{C}$, объясняются увеличением степени кристалличности $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$. Полиморфные превращения для $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ не обнаружены, плавятся соединения инкогруэнтно. Соли, нагретые выше их температур плавления, представляют гетерогенные смеси темно-коричневого расплава и желтого осадка, взаимодействующие при перитектической температуре ($970\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) с образованием твердых $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$. Установлено, что при переходе от Dy к Lu температура плавления этих соединений понижается от 1100 до 970°C , подобная закономерность отмечена ранее для аналогичных натриевых солей [6].

Двойные молибдаты р.з.э. и серебра(I) кристаллизуются в структурном типе шеллита тетрагональной сингонии, параметры их элементарных ячеек в ряду лантанидов уменьшаются от $a=5,352\text{ \AA}$, $c=11,754\text{ \AA}$ для соли с лантаном до $a=5,171\text{ \AA}$, $c=11,333\text{ \AA}$ для $\text{AgLu}(\text{MoO}_4)_2$. Параметры элементарных ячеек солей с иттрием и гольмием близки между собой (табл. 2).

На рисунке приведена зависимость объемов элементарных ячеек $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{R}=\text{La}\text{--}\text{Lu}$, Y от порядкового номера р.з.э. В ряду $\text{La}\text{--}\text{Gd}$ уменьшение объемов элементарных ячеек $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ происходит быстрее, чем для $\text{Tb}\text{--}\text{Lu}$. Поэтому линия, выражающая графическую зависимость V , \AA^3 от порядкового номера р.з.э., имеет излом при переходе от Gd к Tb.

Кристаллизация всех соединений $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ в структурном типе шеллита вызвана тем, что сумма величин радиусов ионов одновалентного се-



Зависимость объемов элементарных ячеек $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ от порядкового номера р.з.э.

Таблица 1

Результаты химического анализа $AgR(MoO_4)_2 \cdot xH_2O$ ($x=0,8-2,3$)

| Формула | Найденное соотношение [Ag ⁺]:[R ³⁺]:[Mo ⁶⁺] | Формула | Найденное соотношение [Ag ⁺]:[R ³⁺]:[Mo ⁶⁺] |
|---|--|---|--|
| AgY(MoO ₄) ₂ ·2,1H ₂ O | 1,00:1,04:2,03 | AgTb(MoO ₄) ₂ ·2,3H ₂ O | 1,00:1,05:2,07 |
| AgLa(MoO ₄) ₂ ·2,2H ₂ O | 1,00:0,98:2,08 | AgDy(MoO ₄) ₂ ·2,1H ₂ O | 1,00:1,04:2,03 |
| AgCe(MoO ₄) ₂ ·H ₂ O | 1,00:1,04:2,08 | AgHo(MoO ₄) ₂ ·0,8H ₂ O | 1,00:0,98:2,01 |
| AgNd(MoO ₄) ₂ ·1,5H ₂ O | 1,00:0,97:1,96 | AgEr(MoO ₄) ₂ ·1,5H ₂ O | 1,00:1,03:2,04 |
| AgPr(MoO ₄) ₂ ·H ₂ O | 1,00:1,07:2,10 | AgTu(MoO ₄) ₂ ·1,3H ₂ O | 1,00:1,07:2,03 |
| AgSm(MoO ₄) ₂ ·H ₂ O | 1,00:1,00:2,06 | AgYb(MoO ₄) ₂ ·1,7H ₂ O | 1,00:1,06:1,98 |
| AgEu(MoO ₄) ₂ ·1,1H ₂ O | 1,00:1,02:2,07 | AgLu(MoO ₄) ₂ ·2,5H ₂ O | 1,00:1,05:2,07 |
| AgGd(MoO ₄) ₂ ·1,9H ₂ O | 1,00:1,02:2,04 | | |

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек и температуры плавления $AgR(MoO_4)_2$

| R | Параметры ячейки, Å | | <i>t</i> _{пл.} , °C | R | Параметры ячейки, Å | | <i>t</i> _{пл.} , °C |
|----|---------------------|----------|------------------------------|----|---------------------|----------|------------------------------|
| | <i>a</i> | <i>c</i> | | | <i>a</i> | <i>c</i> | |
| Y | 5,212 | 11,411 | 1030 | Tb | 5,225 | 11,430 | 1100 |
| La | 5,352 | 11,754 | 1100 | Dy | 5,224 | 11,416 | 1100 |
| Ce | 5,328 | 11,675 | 1030 | Ho | 5,204 | 11,395 | 1050 |
| Pr | 5,313 | 11,636 | 1100 | Er | 5,199 | 11,378 | 1070 |
| Nd | 5,295 | 11,592 | 1100 | Tu | 5,189 | 11,352 | 1040 |
| Sm | 5,269 | 11,531 | 1100 | Yb | 5,184 | 11,346 | 1000 |
| Eu | 5,249 | 11,489 | 1100 | Lu | 5,171 | 11,333 | 970 |
| Gd | 5,229 | 11,438 | 1100 | | | | |

ребра и трехвалентного лантанида или иттрия близка к удвоенному значению радиуса Ca²⁺. При выполнении этого условия ионы р.з.э. и серебра (I) изоморфно замещают два иона кальция в структуре шеелита точно так, как это осуществляется в натриевых солях аналогичного состава [7].

Таким образом, впервые полученные $AgR(MoO_4)_2$, где R—La—Lu, Y, являются индивидуальными соединениями.

Литература

1. А. М. Голуб, А. П. Перепелица, А. М. Калининченко. Изв. высш. учебн. завед. СССР. Хим. и хим. технология, 5, 1293 (1972).
2. М. В. Мохосоев, В. И. Кривобок. Ж. неорганич. материалы, 3, 1657 (1967).
3. А. А. Майер, М. В. Провоторов, В. А. Балашов. Успехи химии, 42, 1789 (1973).
4. А. М. Голуб, В. И. Максина, А. П. Перепелица. II Всес. сов. по химии и технологии молибдена и вольфрама (тезисы). Нальчик, 1974, стр. 134.
5. А. П. Перепелица, В. Н. Соломаха. Ж. неорганич. химии, 18, 28 (1973).
6. М. В. Савельева. Канд. дисс. М., 1969.
7. L. G. Sillen, H. Sanval. Ark. Kem. Mineral., 17A, № 4 (1943).

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию 26 февраля 1975 г.