

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ И СКАНДИЯ С АММОНИЕМ И МЕТИЛАММОНИЕМ

Методом осаждения из водных растворов получены $MR(MoO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M), где M — NH_4 , CH_3NH_2 , R — $La-Lu$, Y , Sc , n — $0(Sc)$, 1 или 2 (PZ), состав которых установлен химическим анализом. Соединения изучены методами рентгенографии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Установлена закономерность изменения термических, спектральных и структурных свойств (M) в последовательном по величине ряду трехвалентных металлов. Показана возможность их использования как промежуточных соединений в процессе приготовления катализаторов.

Двойные молибдаты щелочных и трехвалентных металлов известны как лазерные материалы [1, 2]. Однако сведений о применении однотипных соединений с аммонием и РЗЭ или существовании такого типа соединений с метиламмонием нет. Это объясняется тем, что двойные молибдаты РЗЭ с аммонием мало изучены. Есть данные о синтезе $NH_4R(MoO_4)_2$, R — Nd , Sm , Ho , Er [3], об $NH_4Sc(MoO_4)_2$ [4], о $NH_4Ce(MoO_4)_2$ [5]. Установлен состав описанных соединений, изучены ИК-спектры, отмечена аналогия спектров $NH_4R(MoO_4)_2$, R — Ce — Er (группа симметрии C_{2v}). По данным [5], $NH_4Ce(MoO_4)_2 \cdot H_2O$ начинает разлагаться с отщеплением аммиака и воды при $256^\circ C$, а выше этой температуры образуется $Ce_2O_3 \cdot 4MoO_3$. Как правило, $NH_4R(MoO_4)_2 \cdot xH_2O$ осаждаются из водных растворов в виде рыхлых осадков, которые в большинстве случаев не дают на дифрактограммах отчетливых линий. По этой причине рентгенографическая идентификация этих соединений не осуществлена. В связи с этим было интересно синтезировать известные соединения повторно, а также получить новые, изучить их физико-химические свойства, установить типы кристаллических структур и определить место этих соединений в ряду однотипных двойных молибдатов с одновалентными катионами.

Для синтеза двойных молибдатов аммония и метиламмония с РЗЭ и скандием были использованы растворы нитратов, хлоридов или ацетатов РЗЭ или скандия с концентрацией 0.14—0.30 моль/л (pH 4.5—5.5, для раствора соли скандия pH 2.5) и 0.2 моль/л растворы молибдатов аммония или метиламмония, полученные растворением молибденовой кислоты в водном растворе аммиака или метиламина с pH 8—8.5.

Методика синтеза $MR(MoO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M — NH_4 , CH_3NH_2 , n —1,2) сводилась к тому, что к 5—10 мл раствора соли трехвалентного металла прибавляли 3—5 г хлорида или нитрата аммония или метиламмония, к полученному раствору приливали в избытке раствор соответствующего молибдата, после образования осадка смесь кипятили 3—5 ч, фильтровали и получали на фильтре конечный продукт в виде рыхлой массы. В процессе синтеза было замечено, что наиболее легко отфильтровываются осадки соединений с содержанием лантана, иттрия и скандия. Рентгенографическим анализом установлено, что именно эти соединения дают четкие линии на дифрактограммах.

Полученные соединения проанализированы весовым методом на содержание РЗЭ и молибдена, исследованы термогравиметрически (дериватограф "Л. Паулик, П. Паулик и Л. Эрдей", корундовые тигли), рентгенографически (установка ДРОН УМ 1 с CoK_{α} -излучением), записаны их ИК-спектры на установке UR-10. Их состав соответствует стехиометрическому (табл. 1).

В результате термогравиметрического анализа $NH_4R(MoO_4)_2 \cdot nH_2O$, n —1,2, R —РЗЭ, установлены три типа дериватограмм: для соединений с лантаном, с церием-гольмием и с тулнием, иттербием и лютецием. В соединениях первых двух типов вода отщепляется в интервале от 60 до 170 — $200^\circ C$. Термолиз безводного $NH_4La(MoO_4)_2$ начинается при $320^\circ C$ и

Таблица 1

Результаты химического анализа $MR(MoO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M — NH_4 , CH_3NH_2 ; R —РЗЭ или скандий)

Соединение	Найдено, %		Вычислено, %	
	R	Mo	R	Mo
$NH_4La(MoO_4)_2 \cdot H_2O$	28.8	38.9	28.07	38.77
$NH_4Lu(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$	30.4	33.8	31.87	34.95
$NH_4Sc(MoO_4)_2$	11.8	50.5	11.77	50.11
$CH_3NH_2Ce(MoO_4)_2 \cdot H_2O$	25.6	35.2	25.66	35.14
$CH_3NH_2Ho(MoO_4)_2 \cdot H_2O$	28.7	33.3	28.89	33.61
$CH_3NH_2Yb(MoO_4)_2 \cdot H_2O$	29.5	32.9	29.89	33.14
$CH_3NH_2Sc(MoO_4)_2$	11.5	48.8	11.32	48.33
$(CH_3)_2NH_2Sc(MoO_4)_2$	10.5	47.1	10.94	46.70

сопровождается двумя экзотермическими эффектами при 415 и 470 °С. Начало термического разложения $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Pr} - \text{Ho}$) соответствует 350 °С, а его окончание 470—490 °С (три экзоэффекта на кривых ДТА). В соединениях $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Tm} - \text{Lu}$) термолит катиона аммония протекает в две стадии — при 205—260 и 430—470 °С, этому соответствует и кривая ТГ, где отчетливо различаются две стадии потери массы. $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ подвергается термическому разложению при 350—400 °С (эндоэффект на кривой ДТА).

При нагревании гидратированных двойных молибдатов РЗЭ и метиламмония вода удаляется при температуре до 180—200 °С, а термолит сопровождается тремя экзоэффектами в интервале температур 270—520 °С. Для всех двойных молибдатов РЗЭ и аммония или метиламмония на кривой ДТА зарегистрированы эндоэффекты или перегибы при температурах 640—680 °С, сопровождающиеся потерей массы, что связано с сублимацией триоксида молибдена, который частично образуется вследствие термолита. На кривой ДТА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ отмечено два экзоэффекта при 270—370 и 400—450 °С, обусловленные термическим разложением. Термическое разложение двойного молибдата скандия и диметиламмония сопровождается двумя экзоэффектами — при 350—410 и 440—500 °С. При полном термическом разложении двойных молибдатов РЗЭ с аммонием и метиламмонием образуются тетрамолибдаты РЗЭ состава $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$, двойные молибдаты скандия и аммония или метиламмония в этом случае дают смесь $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 .

Полученные соединения исследованы методом ИК-спектроскопии. Анализ их ИК-спектров выполнен на основании исследований однотипных соединений с калием. $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}$) кристаллизуются в двух структурных типах: $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ — соединение с лантаном и α - $\text{TlEr}(\text{MoO}_4)_2$ — с $\text{R} = \text{Ce} - \text{Lu}$, Y [6]. Частоты валентных колебаний MoO_4 -тетраэдров в аммоний-лантановом молибдате по аналогии с $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ [7] лежат в области 930—700 cm^{-1} . Узкая полоса симметричного валентного колебания $\nu_1(\text{A}_1)$ наблюдается при 930 cm^{-1} , а полоса антисимметричного валентного колебания $\nu_3(\text{F}_2)$ расщепляется на четыре компоненты — 860, 840, 770, 710 cm^{-1} (табл. 2).

При переходе к следующей изоструктурной группе соединений этого типа область валентных колебаний MoO_4 -тетраэдра расширяется до 670 cm^{-1} , кроме того полосы валентных колебаний аниона MoO_4 заметно уширены. Последнее свидетельствует о тенденции к понижению симметрии кристаллической решетки, причем наиболее ярко выраженной для последних представителей ряда, т. е. с Tm , Yb , Lu . Сравнивая спектры $\text{NH}_4\text{Pr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{Tm}(\text{MoO}_4)_2$, видим, что в спектре последнего соединения наблюдается изменение интенсивности полос поглощения $\nu_1(\text{A}_1)$ и $\nu_3(\text{F}_2)$, а также дополнительное расщепление полосы $\nu_3(\text{F}_2)$. Аналогичные закономер-

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$

Соединение	$\nu_1 \text{MoO}_4^{2-}$	$\nu_3 \text{MoO}_4^{2-}$	$\nu_2 \text{MoO}_4^{2-}$	$\nu_4 \text{MoO}_4^{2-}$
$\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$	928	860, 840, 770, 710	—	415
$\text{NH}_4\text{Pr}(\text{MoO}_4)_2$	930	855, 767, 710	450	410
$\text{NH}_4\text{Tm}(\text{MoO}_4)_2$	925	845, 758, 715, 685	—	410
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{La}(\text{MoO}_4)_2$	955, 925	840, 778, 710	—	412
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Ho}(\text{MoO}_4)_2$	930	845, 742, 685	440	407
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Yb}(\text{MoO}_4)_2$	930	845, 760, 665	—	407
$\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$	957, 925	830—820, 790	453	410—415
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$	978, 940, 929, 902	885, 855, 820, 777	440	405
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$	974, 943, 933	890, 867, 815, 760	440	415
$\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$	973, 932	890, 865, 806, 740	—	410

ности можно проследить и в соединениях $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{La}-\text{Lu}$, которые также изоструктурны $\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$.

ИК-спектры двойных молибдатов скандия и аммония или диметиламмония отличаются от однотипных соединений РЗЭ и в случае аммония аналогичны таким для $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{Al}, \text{Sc}$ [7], а ИК-спектры $\text{MSc}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{M}=\text{CH}_3\text{NH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, по расположению линий и соотношению их интенсивностей идентичны $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$. В высокочастотной области $960-790\text{ см}^{-1}$ спектра $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения. Наиболее высокочастотная линия 957 см^{-1} и линия при 925 см^{-1} отнесены к полносимметричному $\nu_1(\text{A}_1)$ колебанию тетраэдра MoO_4 . Интенсивная широкая линия $830-820\text{ см}^{-1}$, а также плечо при 790 см^{-1} отнесены к антисимметричному валентному колебанию $\nu_3(\text{F}_2)$, в области $450-400\text{ см}^{-1}$ в спектре наблюдаются две линии 453 и 415 см^{-1} , которые могут относиться как к деформационным колебаниям молибденового тетраэдра, так и к колебаниям подрешетки скандия.

При переходе к $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ полосы валентных колебаний в ИК-спектре подвергаются дальнейшему расщеплению. В области $\nu_1(\text{A}_1)$ наблюдаются четыре полосы разной интенсивности, из них две имеют примерно одинаковую интенсивность и располагаются при 978 и 929 см^{-1} , а две другие размещены при 902 и 885 см^{-1} , их интенсивность разная. Интенсивная широкая полоса при 820 см^{-1} (плечо при 855 см^{-1}), а также узкая интенсивная полоса при 777 см^{-1} относятся к антисимметричному валентному колебанию $\nu_3(\text{F}_2)$. В $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ характер полос в этой области не изменяется, а происходит перераспределение их интенсивностей. Положение полосы при 440 см^{-1} как в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$, так и в $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ находится в одной и той же области, что может свидетельствовать о принадлежности этой полосы к колебанию связи $\text{Sc}-\text{O}$.

Осажденные из водного раствора двойные молибдаты аммония и метиламмония с трехвалентными металлами в большинстве случаев не дают качественных дифрактограмм. Исключение составляют соединения с содержанием легких элементов — лантана, иттрия и скандия, для которых выполнен рентгенофазовый анализ (табл. 3).

По данным РФА, $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ кристаллизуется в трех ранее известных структурных типах: $\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$ — в структурном типе $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ромбической сингонии, пр. гр. P_{632} с параметрами: $a = 19.00$ [4], $b = 8.28$ [2], $c = 5.22\text{ Å}$ [1], $d_x = 3.83\text{ г/см}^3$. $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{Ce}-\text{Lu}$, Y в структурном типе $\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$ моноклинной сингонии. $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежит к структурному типу $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ гексагональной сингонии, пр. гр. P_{3m1} с параметрами элементарной ячейки: $a = 5.777$ [2], $b = 7.577\text{ Å}$ [5], $d_x = 2.50\text{ г/см}^3$.

Для всего ряда соединений $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{R}=\text{La}-\text{Lu}$, Y обнаружен лишь один структурный тип $\alpha\text{-Tl}-\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$ моноклинной сингонии [6], являющийся ближайшим производным от структуры калий-иттербиевого молибдата, в случае $\text{R}=\text{La}$ $a = 18.39$, $b = 18.39$, $c = 7.71$, $\beta = 93.8^\circ$, $d_x = 4.57\text{ г/см}^3$. Параметры элементарной ячейки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ вычислены из предположения изоструктурности этого соединения двойному молибдату калия и индия, пр. гр. P_{632} , $a = 14.69$ [2], $b = 8.50$, $c = 5.77\text{ Å}$ [1]. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$ также изоструктурен ромбическому $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ и имеет параметры: $a = 14.79$ [2], $b = 8.70$, $c = 5.84\text{ Å}$ [1].

Исследования показали, что структуры двойных молибдатов аммония, метиламмония и РЗЭ изотипны $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ или $\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$, в которых атомы молибдена имеют сильно искаженную тетраэдрическую координацию по кислороду. Атомы трехвалентного металла в этих структурах окружены восемью атомами молибдена по кубу, а катионы аммония или метиламмония, подобно калию, находятся в середине тригональных призм из атомов молибдена. Из-за чередования рядов катионов NH_4^+ и R^{3+} по

Т а б л и ц а 3

Рентгенографические характеристики $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ (R—La, Sc)

$h k l$	$d, \text{\AA}$	I/I_0	$h k l$	$d, \text{\AA}$	I/I_0
$\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$			6 3 2	16292	2
2 0 0	9.61	100	4 1 3	16032	6
1 1 1	7.68	1	2 2 3	15821	3
3 1 0	5.0675	2	$\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$		
4 0 0	4.7601	1	0 0 1	7.602	6
1 1 1	4.5941	2	0 1 0	5.0276	2
2 1 1	4.0401	27	1 0 1	4.1868	100
2 2 0	3.8240	1	0 0 2	5.7919	6
3 1 1	3.6391	2	0 1 2	3.0238	17
4 1 1	3.2316	43	1 0 0	2.8919	27
4 2 0	3.1361	20	0 2 0	2.5122	4
2 2 1	3.0830	27	0 2 1	2.3763	5
3 2 1	2.8956	2	1 1 2	2.2936	3
0 0 2	2.6173	5	0 1 3	2.2518	8
6 1 1	2.5693	2	0 2 2	2.0923	7
2 0 2	2.5177	7	1 2 0	1.8909	2
3 0 2	2.4131	4	1 2 1	1.8365	14
8 0 0	2.3811	3	0 1 4	1.7744	6
5 0 2	2.1609	2	1 2 2	1.6899	5
3 2 2	2.0867	4	0 3 0	1.6684	3
2 4 0	2.0324	2	1 1 4	1.5816	6
4 2 2	2.0077	13	0 3 2	1.5252	1
10 0 0	1.9020	3	2 2 0	1.4459	5
2 3 2	1.8540	3	3 1 1	1.3638	4
3 3 2	1.8166	6	2 2 2	1.3501	1
9 2 1	1.7738	5	3 1 2	1.3025	2
4 3 2	1.7629	3	0 2 5	1.2969	2
8 1 2	1.7199	4	0 4 0	1.2499	3
9 3 0	1.6831	1	1 3 3	1.2168	2

плоскостям, перпендикулярным осям a , структура $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ слоистая. В полиэдрическом отношении слои $[\text{Y}(\text{MoO}_4)_2]_\infty$ должны оказаться переложенными прослойками из полиэдров NH_4O_4 , что проявится в наличии в кристаллах этих соединений, если таковые будут получены, совершенной спайности [2].

Структура аммоний-скандиевого молибдата построена из искаженных изолированных тетраэдров MoO_4 , связанных тремя вершинами с изолированными октаэдрами в бесконечные слои $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]_\infty$, связь между которыми осуществляется за счет катионов аммония или метиламмония. Увеличение радиуса CH_3NH_3^+ и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ по сравнению с NH_4^+ приводит к понижению симметрии тетраэдров MoO_4 , существующих в $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$, а это в свою очередь обуславливает существенную деформацию каркаса $[\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2]_\infty$ и сопровождается изменением кислородной координации катиона метиламмония и диметиламмония.

Рассмотрение структурных типов двойных молибдатов аммония и метиламмония с РЗЭ или скандием показывает, что эти соединения существуют в структурных типах, известных для калиевых и таллиевых солей. Этот ранее неизвестный факт можно объяснить не только исходя из геометрического фактора (размера радиуса одновалентного катиона), но и

близкими значениями их эффективных зарядов. С практической точки зрения синтезированные соединения имеют ограниченную перспективу широкого применения, так как не отличаются заметной термической устойчивостью, однако их применение может оказаться реальным в процессах, где они могут использоваться как промежуточные соединения.

РЕЗЮМЕ. Методом осадження з водних розчинів одержані $MR(MoO_4)_2 \cdot nH_2O$ (I), де $M-NH_4$, CH_3NH_3 , $R-La-Lu, Y, Sc$, $n=O(Sc)$, $n=1$ або 2 (РЗЕ), склад яких встановлено хімічним аналізом. Сполуки (I) вивчені методами рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Встановлена закономірність зміни термічних, спектральних і структурних властивостей сполук I в послідовному за величиною радіуса ряду тривалентних металів. Показана можливість їх використання як проміжних сполук в процесі приготування каталізаторів.

SUMMARY. The method of precipitation with aquatic solutions $MR(MoO_4)_2 \cdot nH_2O$ (I), $M-NH_4$, CH_3NH_3 , $R-La-Lu, Y, Sc$, $n=O(Sc)$, $n=1$ or 2 (r.e.e) were prepared, its composition was determined by chemical analysis. (I) were studied by using X-rays, thermogravimetry and IR-spectroscopy. Regular changes of thermo-, spectral and structural properties (I) were established in the consequent by meaning of radius of trivalent metals. Possible using of (I) as intermediate compounds in process of preparation catalysts is shown.

1. Мохоусов М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. -М.: Наука, 1990.
2. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великий Ю. А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. -Л.: Наука, 1986.
3. Зайцев Б. Е., Захарикова Е. Н., Иванов-Эмиш Б. Н. и др. // Журн. неорган. химии. -1969. -14, № 6. -С. 1493—1496.
4. Иванов-Эмиш Б. Н., Филиппенко Л. А., Зайцев Б. Е. и др. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. -1970. -13, № 19. -С. 1409—1412.
5. Shwing-Weill M. // Bull. Soc. Chem. France. -1972. № 5. -P. 1754—1761.
6. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Голуб А. М. // Кристаллография. -1978. -23, № 2. -С. 309—319.
7. Петров К. И., Полозникова М. В., Шарипов Х. Т., Фомичев В. В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. -Ташкент: Изд. "ФАН" Уз. ССР, 1990.