

А. П. ПЕРЕПЕЛИЦА, М.В. МОХОСОЕВ

СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ИНДИЯ С СЕРЕБРОМ (I) И ТАЛЛИЕМ (I) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Из водных растворов получены рентгеноаморфные соединения $MIn(EO_4)_2 \cdot xH_2O$ (M - Ag, Tl, E - Mo, $x = 3, 4, 5$), состав которых установлен химическим анализом. Соединения изучены методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов, установлены температуры кристаллизации и фазовых превращений.

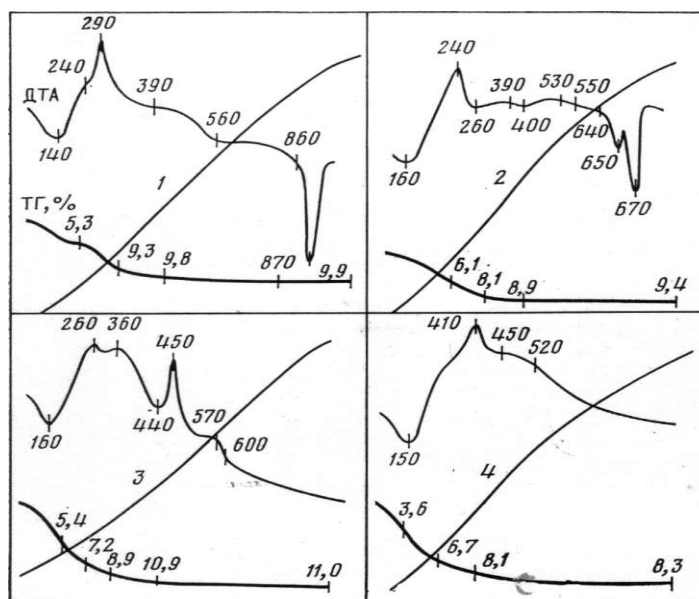
Осажденные из водных растворов труднорастворимые неорганические соединения нередко имеют высокую дисперсность. К ним относятся и двойные молибдаты и вольфраматы трех- и одновалентных металлов, которые представляют интерес для гетерогенных процессов как материалы содержащие каталитически активные элементы. Синтез этих соединений из водных растворов (особенно путем осаждения на носитель или пропитки носителя растворами соответствующих солей) перспективен для различных химических процессов [1] и может быть положен в основу технологии производства промышленных катализаторов.

Ранее описанные соединения $MIn(EO_4)_2$, M — Ag, Tl, E — Mo, W [2-4] получены твердофазным способом при температурах 500-550 °С, что исключило возможность исследовать их низкотемпературные фазы.

Цель настоящей работы — получение соединений $MIn(EO_4)_2 \cdot xH_2O$ и изучение некоторых их свойств.

Для синтеза брали растворы нитрата серебра и индия, нитрата таллия и индия, а также молибдаты и вольфраматы натрия с концентрацией 0,4 мол/л (все препараты марки «х.ч.» и «ч.д.а.»).

При попытке провести синтез $MIn(EO_4)_2 \cdot xH_2O$ при естественных значениях pH реагирующих растворов были получены осадки с завышенным по отношению к стехиометрии содержанием индия, что указывает на образование в этих условиях наряду с основным продуктом примеси $In(OH)EO_4$.



Дериватограммы $TlIn(MoO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (1), $AgIn(MoO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (2), $AgIn(WO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (3), $TlIn(WO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (4)

Поэтому предварительно приготовленные смеси растворов нитратов Одновалентного металла и индия с соотношением $[M^+]:[In^{3+}] = 1:1$ подкисляли азотной кислотой до pH 1,3-1,5 (для растворов с Ag^+) и до pH 1,8-2,0 (для растворов, содержащих Tl^+). К этим смесям приливали при непрерывном размешивании растворов молибдата (pH 7,7) и вольфрамата (pH 8,6) натрия. Значения pH растворов выбраны на основании обобщений многочисленных работ по синтезу молибдатов и вольфрамов металлов из водных растворов [1, стр. 142; 5, 6]. Выпавшие осадки отфильтровывали, промывали водой, спиртом, эфиром и сушили на воздухе. Индий, молибден и вольфрам в составе соединений определяли весовым методом, а серебро — объемным.

Результаты химического анализа $MIn(EO_4)_2 \cdot xH_2O$, полученных при 20 °С

Найдено, %: Ag – 18,5; In – 21,0; Mo – 31,7.

Для $AgIn(MoO_4)_2 \cdot 3H_2O$ вычислено, %: Ag – 18,8; In – 19,24; Mo – 32,16.

Найдено, %: In – 17,36; Mo – 26,2.

Для $TlIn(MoO_4)_2 \cdot 4H_2O$ вычислено, %: In – 16,17; Mo – 27,02.

Найдено, %: Ag – 11,7; W – 47,9.

Для $AgIn(WO_4)_2 \cdot 5H_2O$ вычислено, %: Ag – 13,36; W – 45,55.

Найдено, %: In – 11,7; W – 43,6.

Для $TlIn(WO_4)_2 \cdot 4H_2O$ вычислено, %: In – 12,9; W – 41,6.

Результаты химического анализа показывают, что выделенные из водных растворов соединения имеют состав, близкий к стехиометрическому.

$MIn(EO_4)_2 \cdot xH_2O$ исследовали с помощью термогравиметрического анализа (см. рисунок). Все соединения содержат молекулярную воду потеря которой при нагревании начинается при 100 °С, полное отщеплет всей содержащейся в соединении воды заканчивается при 350 – 450 °С. Это указывает на возможное наличие в составе двойных молибдатов и вольфрамов индия с серебром и таллием гидроксильных групп, что связано с частичным гидролизом иона In^{3+} в процессе синтеза. На кривы ДТА двойных молибдатов и вольфрамов с серебром и таллием зафиксированы экзоэффекты с максимумами при 240 – 450 °С, которые обусловлены кристаллизацией соединений. Для $TlIn(MoO_4)_2$ обнаружен обратимый эффект при 540-560 °С, а для $AgIn(MoO_4)_2$, – при 390-400 °С. Установлено, что $AgIn(MoO_4)_2$ плавится при 640 °С, а $TlIn(MoO_4)_2$ – при 860 °С.

Воздушно-сухие $MIn(EO_4)_2 \cdot xH_2O$ рентгеноаморфны, а прокаленные при 400 °С (для соединений с молибденом) и 500 °С (для соединений с вольфрамом) дают четкую дифракционную картину. Рентгенографические характеристики для $MIn(EO_4)_2$, прокаленных в течение 20 ч при 550 °С согласуются с литературными [3]. $TlIn(EO_4)_2$ кристаллизуются в структурном типе ромбического $KIn(MoO_4)_2$, $AgIn(MoO_4)_2$ – в структуре искаженного шеелита, а $AgIn(WO_4)_2$ – в структурном типе $NaIn(WO_4)_2$ [2].

В этой работе подтвержден ранее установленный факт о двойственной природе иона серебра, который в структурах $MR(EO_4)_2$ уподобляется как натрию, так и калию.

Литература

1. М. В. Мохосоев, Н. А. Шевцова. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Бурятское книжное изд-во, Улан-Удэ, 1977, стр. 3, стр. 142.
2. П. В. Клевцов, В. И. Максин, А. П. Перепелица, А. М. Голуб. Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Орджоникидзе, 1977, стр. 53.
3. А. П. Перепелица, А. М. Голуб, Ю. Б. Бадаев, В. Н. Шаповал. Ж. неорган. химии 22, 994 (1977).
4. В. И. Максин, А. М. Голуб, А. П. Перепелица, В. Н. Шаповал. Ж. неорган. химии, 22, 3271 (1977).

5. М. В. Мохосоев, Л. Р. Токарева. Ж. неорган, химии, 14, 1698 (1969).
6. М. В. Мохосоев, А. И. Груба. Ж. неорган, материалы, 6, 1197 (1970).

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
9 июля 1979 г.

Бурятский институт естественных наук
БФ СО АН СССР