

- 1985р. Перепелиця О.П., Іщенко В.М., Артеменко М.В., Пищай І.Я., Прищеп М.М.
Синтез монокристалів гідратів подвійних молібдатів двох одновалентних катіонів.
- 1985г. Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Артеменко М.В., Пищай И. Я., Прищеп Н.Н.
Синтез монокристаллов гидратов двойных молибдатов двух одновалентных катионов.
- 1985y. Perepelytsya A. P., Ischenko V. N., Artemenko M. V., Pyschay I. Ia., Pryschep N. N.
Syntesis of monocrystals hydrates of double molybdates onevalent cations.

Випаровування водних розчинів молібдатів літію або натрію амонієм, калієм, рубідієм і цезієм одержані монокристали гідратованих сполук, вивчена їх термічна стійкість.

Испарением водных растворов молибдатов лития или натрия с аммонием, калием, рубидием и цезием получены монокристаллы гидратированных соединений, изучена их термическая устойчивость.

Monocrystals of hydrate compounds are prepared by evaporation of aqueous solutions molybdates lithium or natrium with ammonium, kalium, rubidium and cesium. Its thermal stability is learned.

Ключові слова: випаровування, водні розчини, монокристали, подвійні молібдати одновалентних катіонів, термічна стійкість.

Ключевые слова: испарение, водные растворы, монокристаллы, двойные молибдаты одновалентных катионов, термическая устойчивость.

Keywords: evaporation, water solutions, monocrystals, double molybdates of onevalent cations, thermal stability.

УДК 456.77

**ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., И ЩЕНКО В. Н., АРТЕМЕНКО М.В.,
ПИЩАЙ И. Я., ПРИЩЕП Н.Н.**

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРАТОВ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ДВУХ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ

Испарением водных растворов молибдатов лития или натрия с аммонием, калием, рубидием и цезием получены монокристаллы гидратированных соединений, изучена их термическая устойчивость.

Монокристаллы двойных молибдатов одновалентных катионов представляют интерес как возможные новые материалы, что обусловлено особенностями их кристаллической структуры [1]. Соединения эти изучены недостаточно.

В [2] сообщено, что натрий-калиевый молибдат образуется в твердой фазе в процессе распада твердых растворов, литий-калиевый молибдат плавится инконгруэнтно при 529 °С [3], литий-рубидиевый и литий-цезиевый молибдаты плавятся кнгруэнтно при 700 и 790 °С соответственно [4]. Двойной молибдат натрия и цезия, по данным [5], не образуется. В работе [1] описан литий-цезиевый молибдат, полученный в виде монокристаллов.

В литературе отсутствуют сведения о двойных молибдатах натрия с рубидием и цезием, а также лития с аммонием.

Цель настоящей работы – получить двойные молибдаты двух одновалентных катионов и изучить их термическую устойчивость.

Для исследования простые молибдаты щелочных металлов получали спеканием стехиометрических количеств карбонатов щелочных металлов триоксида молибдена квалификации «х.ч.». Безводные молибдаты щелочных металлов, взятые в мольном соотношении 1 : 1, растворяли в воде с таким расчетом, чтобы их концентрация в растворе была 2-3 моль/л. Растворы двух молибдатов наливали в стеклянные бюксы емкостью на 50 мл, из которых испаряли воду при комнатной температуре в течение двух-трех дней. Выпавшие прозрачные монокристаллы, имеющие в большинстве случаев выраженную огранку, отделяли от равновесного раствора декантацией. Кристаллы хранили в герметично закрытых стеклянных бюксах.

Двойной молибдат лития и аммония выделен из раствора, полученного взаимодействием карбоната лития, молибденовой кислоты и гидроксида аммония (реактивы марки «х.ч.») в воде при нагревании.

Содержание молибдена в соединениях определяли осаждением оксидинолината молибденила, а щелочных металлов – атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре СФПА-4, азот – по Кьельдалю, содержание воды найдено по потере массы навесок вещества при их нагревании до 200 °С в изотермическом режиме.

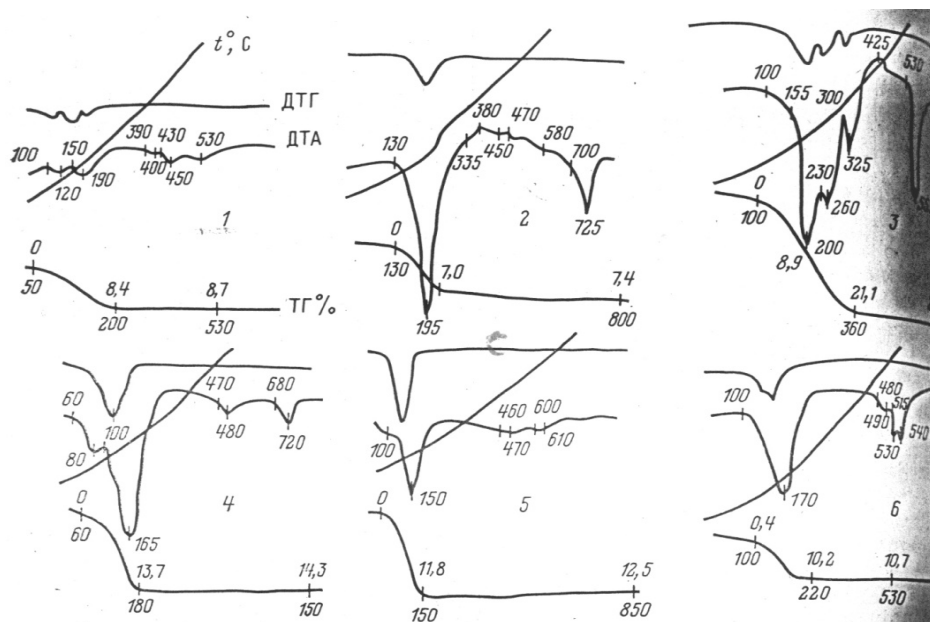
Дериватограммы соединений сняты на дериватографе системы Ф. Паулик, П. Паулик и Л. Эрдей (навески соединений – 0,18-1,1 г, материал тигля – фарфор и платина, скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА – 1/10).

Результаты химического анализа кристаллогидратов двойных молибдатов

Соединени	Растворим ость моль/л	Размеры монокрист алла мм×мм	Найдено, %	Вычислено, %
$\text{LiKMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,02	1×0,5	Li-2,4; Mo-42,7; H_2O -8,4	Li-3,10; Mo-42,83; H_2O -8,04
$\text{LiNH}_4\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	10×5	Li-3,3; Mo-45,4; N-7,5; потеря массы при прокаливании – 21,8	Li-3,42; Mo-47,28; N-6,90; потеря массы при прокаливании – 21,71
$\text{LiRbMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,50	2×1	Li-2,5; Rb-32,1; Mo-37,7; H_2O -7,0	Li-2,57; Rb-31,61; Mo-35,48; H_2O -6,6
$\text{NaKMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,13	20×1	Na-9,1; Mo-37,5; H_2O -14,2	Na-8,91; Mo-37,17; H_2O -13,96
$\text{NaRbMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,33	42×2	Na-8,3; Rb-27,3; Mo-31,5; H_2O -12,1	Na-7,68; Rb-28,54; Mo-32,04; H_2O -12,03
$\text{NaCsMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,44	28×2	Na-6,6; Cs-36,9; Mo-27,5; H_2O -10,1	Na-6,53; Cs-37,77; Mo-27,26; H_2O -10,24

В таблице приведены результаты синтеза и анализа выделенных соединений. По данным химического анализа соединения имеют стехиометрический состав, а их индивидуальность установлена рентгенофазовым анализом на установке ДРОН УМ 1 с медным излучением.

На рисунке приведены дериватограммы выделенных в виде монокристаллов соединений. Кристаллогидрат двойного молибдата лития и калия теряет воду, начиная со 100 °С, полное отщепление воды заканчивается при 190 °С. Эндоэффекты с минимумами при 400 и 450 °С связаны с фазовыми превращениями, а при 530 °С – с плавлением, что согласуется с данными диаграммы состояния $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [2, с. 141].



Дериватограммы $\text{LiMMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^+ - \text{K}$ (1), Rb (2), NH_4 (3) и $\text{NaMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} -$ (4), Rb (5), Cs (6)

Кристаллогидрат двойного молибдата лития и рубидия обезвоживается в интервале 130-195 °С, а безводное соединение плавится при 725 °С.

В кристаллогидрате литий-аммониевого молибдата вода отщепляется при 200 °С. Эндоэффекты с минимумами при 260, 325 °С связаны с разложением катиона димолибдата лития, образующегося после разложения исходного соединения.

Монокристаллы гидрата натрий-калиевого молибдата отщепляют адсорбированную воду уже при комнатной температуре при их хранении на открытом воздухе. Потеря кристаллизационной воды происходит при 60-165 °С, после чего образец представляет смесь исходных молибдатов, так что эндоэффект с минимумом при 480 °С можно отнести к фазовому превращению одного из продуктов разложения, эндоэффект при 720 °С соответствует плавлению.

Из кристаллогидрата двойного молибдата натрия и рубидия вода полностью выделяется при нагревании до 150 °С, эндоэффект фазового превращения отмечается при 470 °С, а плавление - при 610 °С.

Из кривой ДТА кристаллогидрата двойного молибдата натрия и цезия заметно, что соединение полностью обезвоживается при нагревании до 170 °С, эндоэффект при 480-490 °С связан с фазовым переходом, а эндоэффект при 530-540 °С - с плавлением.

В заключение отметим, что все кристаллогидраты описанных соединений на воздухе легко самопроизвольно обезвоживается, причем натриевые соли значительно быстрее, чем литиевые.

Литература

1. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В., Александров К. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 255 с. 1979.
2. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцук В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. М.: Наука. Сиб. отд., Новосибирск, 1978, т. 141, 153.
3. Hoerman F. Z. anorg. allgem. Chem., 1928, В. 177, S. 145.
4. Самусева Р. Г., Жаркова Р.М., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 2979.
5. Самусева Р. Г., Жаркова Р.М., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 1964, т. 14, с. 3140.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
5.12.1983

Институт коллоидной химии и
химии воды АН УССР

Надійшла _____ 2013р. Журнал неорганической химии 1985. Т. 30. № 1. с. 254-257

Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Артеменко М.В., Пищай И. Я., Прищеп Н.Н.