

А. М. ГОЛУБ, В. И. МАКСИН, А. П. ПЕРЕПЕЛИЦА

МОЛИБДАТ И ВОЛЬФРАМАТ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ

Обменной реакцией между сульфатом церия (IV) и молибдатом или вольфрамом натрия из концентрированных водных растворов, а также из расплавленной эвтектической смеси $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ получены молибдат и вольфрамат церия (IV).

Методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов показано, что синтезированные из водного раствора соединения рентгеноаморфны, при нагревании превращаются в кристаллические. Выделенные из расплава соединения обладают выраженной кристаллической структурой, причем $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$ изоструктурны, принадлежат к структурному типу шеелита и имеют следующие параметры элементарных ячеек:

$\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 - a = 5,24 \text{ \AA}, c = 11,44 \text{ \AA}, c/a = 2,18; \text{Ce}(\text{WO}_4)_2 - a = 5,25 \text{ \AA}, c = 11,41 \text{ \AA}, c/a = 2,17.$

Соединения четырехвалентного церия находят применение в аналитической химии, а также в качестве катализаторов органического и неорганического синтезов [1-3]. Что касается молибдата и вольфрамата церия (IV), то о них имеются лишь отрывочные сведения [4, 5].

Целью настоящей работы является получение молибдата и вольфрама-четырёхвалентного церия и изучение их некоторых свойств.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез молибдата и вольфрамата церия (IV) осуществляли посредством обменной реакции между молибдатом (вольфрамом) натрия и сульфатом церия (IV) в водном растворе, а также в солевом расплаве $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ (230-250°C).

В качестве исходных веществ были взяты нитраты натрия и калия квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.», сульфат церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.» и «ч.д.а.», а также молибдат и вольфрамат натрия квалификации «ч.д.а.».

При выполнении анализа молибдата церия (IV) навеску 0,2-0,35 г растворяли в 40-50 мл серной кислоты (1:5), кипятили, охлажденный раствор выливали в 180-200 мл разбавленного раствора аммиака, раствор после осаждения гидроксида церия (IV) должен иметь 11-12. Выпавший осадок гидроксида церия (IV) отфильтровывали, промывали, сушили и прокаливали. В фильтрате определяли молибден осаждением в виде оксихинолината.

Вольфрамат церия (IV) анализировали по описанной ранее методике [6].

Синтезированные соединения исследовали методами термогравиметрии на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей, скорость нагревания 30 град/мин, ТГ-50, ДТАГ-1/10, ДТА-1/5, навеска 0,7-0,85 г, в платиновом тигле и рентгенофазовым анализом (на установках УРС – 50 ИМ и УРС -70 в K_α -излучении)

Таблица 1

Результаты химического анализа молибдата и вольфрамата церия (IV)

Соединение	Найдено, %			Вычисленно, %		
	CeO_2	EO_3	H_2O	CeO_2	EO_3	H_2O
$\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ (из расплава, высушенный при 200 °С)	37,9	62,5	-	37,42	62,58	-
$\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$ (из расплава, высушенный при 200 °С)	26,7	72,5	-	27,08	72,92	-
$\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28,9	49,4	21,3	29,37	49,12	21,36
$\text{Ce}(\text{WO}_4)_2 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$	23,03	62,7	13,3	23,42	63,21	13,85

**Интенсивности линий и межплоскостные расстояния $Ce(MoO_4)_2$ и $Ce(WO_4)_2$,
просушенных при 300-350 °С**

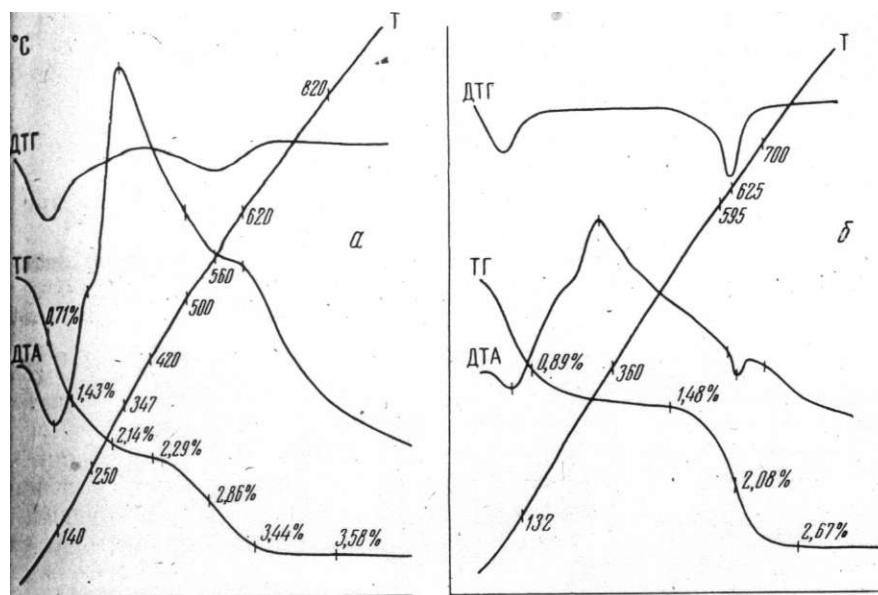
$Ce(MoO_4)_2$ (из расплава)		$Ce(WO_4)_2$ (из расплава)	
I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$
3	4,96	2 - 3	4,76
8	4,77	10.	3,11
1	3,29	3	2,86
100	3,12	5	2,63
2	2,94	1	2,24
9	2,87	3	2,07
1	2,67	1	1,989
14	2,62	8	1,933
2	2,32	5	1,851
5	2,29	5	1,693
3	2,26	1	1,641
2	1,989	8	1,597
3	1,966	5	1,5549
31	1,933	1	1,4391
2	1,877	1	1,3971
12	1,855	1	1,3501
14	1,698	3	1,3106
2	1,638	8	1,2556
3	1,608	1	1,2126
20	1,592	2 - 3	1,1946
8	1,5554	2 - 3	1,1757
1	1,4328	2 - 3	1,1323
3	1,3427	5	1,0938
5	1,2580	2-3	1,0424
10	1,2507	4	1,0176
2	1,2076		
1	1,2023		
1	1,1906		
3	1,1710		
2	1,1322		
1	1,0369		
3	1,0883		
4	1,0840		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольфрамат церия (IV) был синтезирован смешиванием растворов сульфата церия (IV) и вольфрамата натрия с концентрацией 0,3 – 0,5 мол/л. Независимо от порядка смешивания в твердой фазе образуется вольфрамат церия (IV). Состав соединения, высушенного на воздухе при комнат температуре, отвечает формуле $Ce(WO_4)_2 \cdot 5,5 H_2O$ (табл. 1).

При попытке синтезировать молибдат церия (IV) в тех же условиях, то и $Ce(WO_4)_2 \cdot 5,5 H_2O$, были получены продукты, где соотношение $[MoO_3] : [CeO_2]$ не было постоянным и в зависимости от концентрации исходных растворов $Ce(SO_4)_2$ и Na_2MoO_4 изменялось от 0,89 (для разбавленных растворов) до 1,77 (для растворов с исходной концентрацией 5 мол/л). Поэтому, с учетом этих опытов, молибдат церия (IV) был полученны растиранием 4,5 г

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 6,3 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ступке в присутствии 40 мл воды. Полученный молибдат церия(IV) отвечает формуле $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).



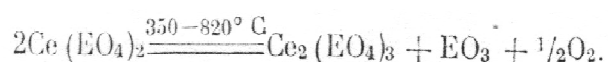
Дериватограммы $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (б)

По этой же методике был получен также и вольфрамат церия (IV).

При синтезе молибдата и вольфрамата церия (IV) из расплава $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$, (55 масс. % KNO_3) брали стехиометрические количества тех же исходных компонентов и к растворенному в расплаве молибдату (вольфрамоту) натрия прибавляли рассчитанное количество сульфата церия (IV). По окончании реакции расплав охлаждали, полученные соединения отмывали водой от растворимых примесей и сушили на воздухе.

Молибдат и вольфрамат церия (IV) нерастворимы в воде, но сравнительно легко разлагаются при действии растворов азотной и серной кислот, а также растворов щелочей. Интересно отметить, что свежесажженный вольфрамат церия (IV) растворяется в избытке раствора вольфрамата шттия или натрия и не растворяется при действии вольфрамов других щелочных металлов. Воздушносухие продукты не растворяются при избытке вольфрамата лития или натрия.

Из рисунка видно, что высушенные на воздухе при комнатной температуре образцы $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полученные из расплава) теряют воду в интервале 50-250 °С, причем основное количество воды удаляется до 140-170 °С, а при 250-350 °С – остаток. Экзоэффекты на кривых ДТА для $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$ при 347 и 360 °С соответственно вызваны кристаллизацией безводных продуктов. По дериватограммам обоих веществ легко заметить потерю массы в интервале 350-820 °С, причем для $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$ более характерно ступенчатое ее уменьшение в интервале 580-700 °С, а для $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ – плавное и в более широком интервале температур 420-680 °С. Поэтому на кривой ДТА для вольфрамата церия (IV) отмечается четко выраженный эндоэффект с минимумом при 625 °С, а для $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ – лишь перегиб при 560-620 °С. Потеря массы у безводных образцов молибдата и вольфрамата церия (IV) при 350-820 °С вызвана отщеплением кислорода и образованием солей церия (III):



Этот факт согласуется с данными Таммана, заметившего, что при кании CeO_2 и EO_3 (E-Mo, W) образуется $\text{Ce}_2(\text{EO}_4)_3$ [7].

Дериватограммы $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ отличаются от приведенных выше в основном тем, что имеют при 100-250 °С более глубокие эндоэффекты, обусловленные отщеплением кристаллиционной воды.

Чтобы окончательно подтвердить механизм разложения $\text{Ce}(\text{EO}_4)_2$ прокаленный при 850°C образец разлагали серной кислотой и смесь травилы перманганатом калия. Сначала KMnO_4 обесцвечивается, но при его увеличения появляется желтое окрашивание. Переход окраски при титровании не четкий, так как желтый цвет изменяется в оранжевый. После многократного титрования нами получены следующие результаты. Найдено 20,1% Ce^{3+} против рассчитанного $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 - 22,46 % и 33,2 % Ce^{3+} против рассчитанного $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 - 31,00%.

Рентгенофазовый анализ как просушенных при 300°C , так и прокаленных при 850°C образцов вольфрамата церия (IV) указывает на наличие одной и той же структуры – шеелита. Однако рентгенограммы просушенного и прокаленного образцов различаются значениями углов отражения. Это, по-видимому, вызвано тем, что в прокаленных образцах $\text{Ce}_2(\text{EO}_4)_2$ и EO_3 образуют твердый раствор со структурой шеелита. Индексирование расчет рентгенограмм (табл. 2) по методике [8] дает следующие результаты: для $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$ $a = 5,25\text{Å}$, $c = 11,44\text{Å}$, $c/a = 2,17$, по литературным данным, $\text{Ce}(\text{WO}_4)_3$ имеет параметры $a = 5,336\text{Å}$, $c = 11,602\text{Å}$, $c/a = 2,17$ [9].

Рентгенограммы безводных образцов $\text{Ce}(\text{EO}_4)_2$, полученных из водных растворов и расплава, идентичны.

$\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ изоструктурен $\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$ и имеет параметры элементарной ячейки: $a = 5,24\text{Å}$, $c = 11,44\text{Å}$, $c/a = 2,18$.

Литература

1. Р. Ренни, А. Кэмпбэлл (Великобритания). Патент СССР, кл. С07с, 49/62, №291, опубл. 12.07.1971.
2. Редкие земли в катализе (под. ред. А. М. Рубинштейна). М., «Наука», 1972, стр.27.
3. Т. Т. Бакуменко. Каталитические свойства редких и редкоземельных элементов. Киев, Издво АН УССР, 1963, стр 21.
4. Е. Руф. Патент ФРГ, № 1126362, опубл. 18.10.1962 (цитир. по РЖХимия 17Л), 1963.
5. А. М. Голуб, В. И. Максин, Тез. докл. Первой Всес. конф. по синтезу и исследованию термостойких соединений на основе оксидов металлов. Киев, Изд. Киевский гос. ун-та, 1972.
6. А. М. Голуб, К. Аганиязов, М. В. Мохосоев, И. Г. Кисель. Ж. неорган. материалы. 6, 170 (1970).
7. G. Tamman, Z. anorgan. allegem. Chem., 149, 35 (1925).
8. С. Р. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. Рентгенофазовый и электронофизический анализ. М., «Металлургия», 1970, стр. 80.
9. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Томск, Изд. Томск. ун-т, 1959, т. 1, стр. 344.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
25 июня 1973ъ