

М. В. МОХОСОЕВ, А. Д. ГОРБАЛЮК, А. П. ПЕРЕПЕЛИЦА, Ф. П. АЛЕКСЕЕВ

**СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ И ДИМЕТИЛАММОНИЯ**

Из водных растворов получены двойные молибдаты РЗЭ и диметиламмония состава  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0 - 4$ , выполнен их химический анализ, изучена термическая устойчивость и предположительно определены группы изоструктурных соединений в ряду РЗЭ.

«Двойные молибдаты РЗЭ с одновалентными катионами (в том числе с аммонием) - известные соединения [1-4]; об аналогичных соединениях, содержащих катионы алкиламмония, в частности, диметиламмония, литературных данных нет. В литературе описаны простые молибдаты алкилпроизводных аммония, обладающие светочувствительными свойствами [5].

В настоящей работе ставилась цель синтезировать аналоги двойных молибдатов РЗЭ и аммония - двойные молибдаты РЗЭ и диметиламмония из водных растворов. Исходными реактивами служили растворы нитратов и хлоридов РЗЭ с концентрацией 0,14—0,3 мол/л (рН 4,5-5,5) и 0,557 мол/л раствор молибдата диметиламмония, полученный растворением молибденовой кислоты в водном растворе диметиламина (квал. «ч.»). Все другие реактивы имели квалификацию «ч.д.а.» и «х.ч.».

Методика синтеза сводилась к тому, что к раствору нитрата или хлорида РЗЭ прибавляли хлорид диметиламмония (3-5 г на 5-10 мл раствора), к полученному прозрачному раствору прибавляли в избытке раствор молибдата диметиламмония, после образования осадка смесь кипятили. При исходном соотношении реагирующих растворов  $[\text{Ln}^{3+}] : [\text{Mo}^{6+}] = 1 : 6$  и кипячении в течение 0,5 ч в осадке были получены продукты, где, по данным весового анализа, соотношение  $[\text{Ln}^{3+}] : [\text{Mo}^{6+}] = 1:1,6-1,7$ . В более жестких условиях при исходном соотношении реагирующих растворов  $[\text{Ln}^{3+}] : [\text{Mo}^{6+}] = 1:8$  и времени кипячения до 5 ч получены продукты состав которых близок к двойным молибдатам РЗЭ и диметиламмонiu (см. таблицу).

**Результаты химического анализа  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0 - 4$** 

Соединение	Условия высушивания, °С	Ln, %		Mo, %	
		найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{La}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45-50	26,45	26,67	36,83	36,84
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$	90-100	27,77	27,69	37,43	37,91
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Pr}(\text{MoO}_4)_2$	90-100	29,27	27,80	39,85	37,85
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Sm}(\text{MoO}_4)_2$	90-100	31,70	29,12	37,77	37,16
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Tb}(\text{MoO}_4)_2$	90-100	29,80	30,28	35,57	36,56
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ho}(\text{MoO}_4)_2$	90-100	32,10	31,07	35,52	36,14
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$	90-100	32,60	31,37	35,55	35,98
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Tm}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	На воздухе	28,81	28,39	31,86	32,25
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	45-50	31,13	31,47	34,29	34,51

Анализ на азот проводили выборочно, для  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{La}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ho}(\text{MoO}_4)_2$  (2): Найдено, %: для (1) 2,8; для (2) 2,9 вычислено, % для (1) 2,77; для (2) 2,64.

При неоднократной попытке синтезировать соединения для РЗЭ с Ni, Eu, Gd, Dy, Yb были получены осадки, где соотношение  $[\text{Mo}^{6+}]/[\text{Ln}^{2+}]$  изменялось в пределах 1,67 - 1,81.

Для синтезированных двойных молибдатов РЗЭ и деметиламмонитов явление светочувствительности не наблюдалось.

Необходимо отметить, что синтез двойных молибдатов РЗЭ и диметиламмония из водных растворов трудновоспроизводим, что вызвано склонностью полученных соединений к гидролизу, влиять на который без дополнительного введения неводного растворителя, сохраняя молибдат в неполимеризованной форме, почти невозможно. Понижение температуры синтеза на 20 °С для уменьшения гидролиза двойных молибдатов РЗЭ диметиламмония приводит к получению рентгеноаморфных труднофильтрующихся осадков.

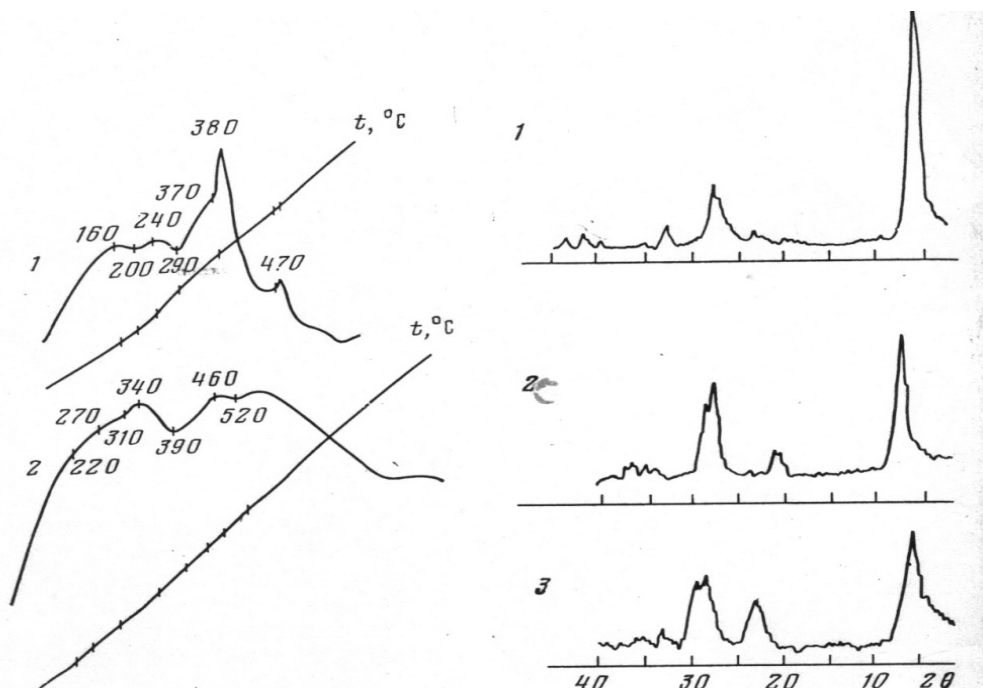


Рис. 1. Термограммы  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ , где R – La (1), Ho (2)

Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ , где R – Ce (1), Er (2)

На рис. 1 показаны термограммы  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{La}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ho}(\text{MoO}_4)_2$  (высушенного при 90-100 °С). При нагреве  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{La}(\text{MoO}_4)_2$  теряет воду при 160 и 240 °С, начиная с 290 °С происходит его термическое разложение, которое сопровождается интенсивным экзоэффектом при 370 °С (горение органического катиона), эндоэффект при 470 °С связан с окислением низших оксидов молибдена, получаемых при разложении исходного соединения. В случае  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ho}(\text{MoO}_4)_2$  термическое разложение начинается при 270 °С, чему соответствует экзоэффект на кривой ДТА. При 460 °С, как и в предыдущем случае, происходит окисление низших оксидов молибдена.

Рентгенофазовый анализ позволил установить для двойных молибдатов РЗЭ и диметиламмония три предполагаемых группы изоструктурных соединений:

1) La — Ce — структурный тип  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$  (в сравнении с рентгенограммой  $\beta\text{-TlYb}(\text{MoO}_4)_2$ ).

2) Pr — Ho — структурный тип  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  (в сравнении с рентгенограммой  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ).

3) Er — Lu — структурный тип  $\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$  (в сравнении с рентгенограммой  $\alpha\text{-TlLu}(\text{MoO}_4)_2$ ) [6, 7].

На рис. 2 приведены дифрактограммы соединений, представляющих собой; три изоструктурные группы синтезированных двойных молибдатов и диметиламмония. Ввиду высокой дисперсности образца, линии на дифрактограммах всех синтезированных соединений были размыты наиболее качественные рентгенограммы получены для солей La, Ce, Pr и надежное определение значений межплоскостных расстояний для полученных соединений не представлялось возможным.

Настоящее сообщение указывает на реальную возможность синтеза двойных молибдатов РЗЭ с алкилпроизводными аммония (а также других соединений РЗЭ, содержащих анион  $\text{MoO}_4^{2-}$  и органический катион). Отмечены трудности, возникающие при синтезе этих продуктов и твердых растворов, что вызвано гидролизом.

### Литература

1. Б. Н. Иванов-Эмин, Э. И. Захарикова. Ж. неорган. химии, 14, 145 (1969).
2. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Филатенко, Б. Э. Зайцев. Изв. высш. учебн. завед. СССР. Химия и хим. технология, 13, 1409 (1970).
3. Б. Э. Зайцев, Э. И. Захарикова, Б. Н. Иванов-Эмин, Г. Н. Черенкова. Ж. неорган. химии 14, 1493 (1969).
4. M.-J. Scwing-Weill. Bull. Soc. Chim. France, № 5, 1754 (1972).
5. Arnaud-Neu Françoise Marie Jose. Bull. Soc. chim. France, № 12, 3225 (1973).
6. П. В. Клевцов, А. П. Перепелица, А. М. Голуб. Кристаллография, 22, 771 (1977).
7. П. В. Клевцов, А. П. Перепелица, А. М. Голуб. Кристаллография, 23, 309 (1978).

Институт естественных наук  
Бурятского филиала  
Сибирского отделения Академии  
наук СССР

Поступила в редакцию  
29 ноября 1979 г.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко