

КЛЕВЦОВ П.В., ПЕРЕПЕЛИЦА А.П., ГОЛУБ А.М.

**ПОЛИМОРФИЗМ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ТАЛЛИЯ (I) С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ Er-Lu и Y**

Все двойные молибдаты  $TlLn(MoO_4)_2$  с  $Ln = Er, Tm, Yb, Lu$  и  $Y$  полиморфны. Для каждого из них выделены три кристаллические модификации из общего количества, составляющего пять структурных типов. Методом высокотемпературной дифрактометрии и дифференциального термического анализа изучены температурные области устойчивости модификаций и особенности полиморфных превращений.

Ранее [1] нами найдено, что таллий (I)-редкоземельные молибдаты  $TlLn(MoO_4)_2$  с  $Ln$  от  $Ce$  до  $Ho$  кристаллизуются в структуре ромбического  $KY(MoO_4)_2$  [2] и при нагревании претерпевают превращение (без обнаруживаемого на термических кривых теплового эффекта) в модификацию псевдотетрагонального (ромбического)  $RbPr(MoO_4)_2$  [3]. Температура этого превращения повышается с увеличением порядкового номера р.з.э., и для соединения с  $Ho$  низкотемпературная модификация типа  $KY(MoO_4)_2$  устойчива вплоть до точки плавления.

Рассматриваемая в настоящем сообщении группа соединений таллия с более мелкими катионами  $Ln^{3+} = Er, Tm, Yb$  и  $Lu$  обладает при низких температурах новой кристаллической модификацией. Сравнительный анализ порошковых рентгенограмм (в непротиворечии с морфологическими особенностями полученных для  $TlEr(MoO_4)_2$  кристаллов) указывает на ее родство с модификацией типа ромбического  $CsPr(MoO_4)_2$  [4].

Первоначально информация о полиморфизме этих соединений получена термографическим методом (прибор НТР-70). Кривые ДТА свидетельствуют о наличии полиморфного перехода (обратимого) в трех последних соединениях (при температуре  $800^\circ C$  для  $Ln = Tm, 710^\circ C$ - $Yb$  и  $610^\circ C$ - $Lu$ ). Высокотемпературная модификация идентифицирована по дифрактограммам (аппарат УРС-50И  $CuK_\alpha$ -излучение) и ИК-спектрам (спектрометр UR-10), записанным с образцов, закаленных от температур выше полиморфного превращения. Эти три соединения при высоких температурах стабильны в структурном типе ромбического  $KLn(MoO_4)_2$  [5]. Проиндифицированная дифрактограмма закаленного  $TlTm(MoO_4)_2$  приведена в табл. 1. Область стабильности данной модификации подтверждена высокотемпературными исследованиями (ДРОН-0,5 с приставкой КРВ-1200).

Таллий-эрбиевый молибдат термографически достоверно не проявляет полиморфизма. Однако это соединение закалкой получено в кристаллической модификации типа  $KY(MoO_4)_2$ , являющейся низкотемпературной для соединений  $TlLn(MoO_4)_2$  с более крупными  $Ln^{3+}$ . Из высокотемпературных рентгенограмм найдено, что  $\alpha$ - $TlEr(MoO_4)_2$  при нагревании переходит в структуру  $KY(MoO_4)_2$  при температуре  $720^\circ C$ . На дифрактограммах с образцов, закаленных от точки плавления, как и для  $TlHo(MoO_4)_2$ , зафиксированы дополнительные аналогичные линии, могущие быть отнесены к структурной модификации псевдотетрагонального  $RbPr(MoO_4)_2$ . Можно предположить, что очень слабый эндотермический эффект, наблюдаемый на дифференциальной кривой ДТА перед плавлением, связан с превращением в нее модификации типа  $KY(MoO_4)_2$ .

Новая модификация  $TlLn(MoO_4)_2$ ,  $Ln = Er-Lu$ , производная от структуры  $CsPr(MoO_4)_2$ , устойчива при относительно низких температурах, ниже  $\sim 230^\circ C$  ( $Er$ )  $\sim 290^\circ C$  ( $Lu$ ). Этот фазовый переход, также не фиксируемый на термических кривых, обнаруживают высокотемпературные рентгенографические исследования. Он протекает, по-видимому, в широком температурном интервале и завершается превращением в незакаляемую

модификацию, отнесенную к структурному типу CsPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с моноклинным искажением [5]. При нагревании некоторые пары линий на дифрактограммах сближаются между собой и затем сливаются в одиночные, характерные для структурного типа CsPr-молибдата. Затем сближение наблюдается со ~150 °С. При дальнейшем нагревании последняя модификация соединения TlEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а для соединения TlLn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с Ln=Tm, Yb и Lu-в структурный тип KIn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рисунок).

Таблица 1

Данные расчета дифрактограммы γ-TlTm(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*

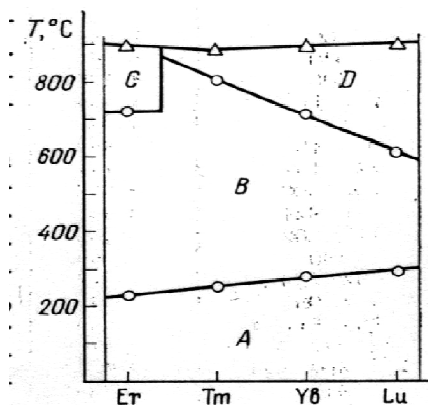
<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
011	5,05	9	530	2,020	12
111	4,74	6	512, 340, 013, 241	1,999	10
201	4,61	2	113	1,975	3
020	4,43	2	332, 710	1,929	18
120	4,22	8	531, 213	1,921	15
310, 211	4,09	8	341	1,904	6
220	3,733	60	602, 123, 711	1,846	3
400	3,463	16	313	1,834	5
311	3,402	25	630, 432	1,817	8
221	3,189	100	042, 223	1,798	20
002	3,076	50	441	1,790	11
401	3,016	55	403, 150	1,767	7
130	2,892	12	631, 242	1,743	6
411	2,856	15	413, 540, 800	1,733	15
420, 230	2,684	15	323, 250	1,721	10
031	2,667	15	051, 622	1,703	12
421, 122, 231	2,489	6	810	1,645	10
312	2,459	8	532, 413	1,689	6
511	2,429	5	541, 801	1,667	9
222	2,376	15	350, 251	1,657	11
520	2,351	2	730, 423, 233, 811	1,637	7
331, 402	2,306	6	351, 640	1,601	4
430	2,248'	5	442	1,595	3
610	2,229	7	821, 722	1,561	4
040. 322	2,218	14	523, 004	1,541	5
601	2,162	5	603, 451	1,534	5
430	2,112	11	910, 433, 613, 542	1,512	5
132	2,105	13	802, 114, 304, 252	1,502	10
141	2,063	20	830, 812	1,488	5
422, 232	2,043	20	911, 243, 160	1,472	4

\* Проиндексированна с учетом интенсивностей на монокристалльных рентгенограммах KIn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

С целью выяснения возможности получения монокристаллов низкотемпературной модификации (α) были проведены предварительные опыты по кристаллизации TlEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> из раствора в расплаве бимолибдата таллия (Ta<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) в условиях спонтанного зародышеобразования при медленном понижении температуры (со скоростью 6 град/час). Соединение кристаллизуется в виде влюдоподобных прозрачных пластинок, по порошкограмме отнесенных к α-модификации. Хотя из данных по полиморфизму следует,

что морфология  $\alpha$ -кристаллов унаследована от  $\beta$ -модификации, они также являются слоистыми, обладающими совершенной спайностью по плоскостям, параллельным поверхности пластинки.

Фазовый переход  $\beta \rightarrow \alpha$  (очевидно, типа смещения) осуществляется в кристаллах после завершения процесса кристаллизации. Этот переход не приводит к разрушению кристаллов, сохраняет их достаточно прозрачными, однако нарушает, по-видимому, монокристалличность. нам не удалось найти монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного исследования.



Температуры полиморфных переходов и плавления  $TlLn(MoO_4)_2$ ,  $Ln = Er-Lu$

Структурные типы А – структура не известна, В – тип  $CsPr(MoO_4)_2$  с моноклинным искажением, С -  $KY(MoO_4)_2$ , D -  $KIn(MoO_4)_2$

В этой связи была предпринята попытка проиндцировать дифрактограмму  $\alpha$ -модификации (табл.2) без монокристалльных данных на основе сходства со структурным типом  $CsPr(MoO_4)_2$ . Как и для других родственных слоистых структур ( $CsPr(MoO_4)_2$ , также  $KY(MoO_4)_2$ ), на порошковой рентгенограмме легко выделяются линии пинокоидальных отражений  $h00$ , позволяющие надежное определение межплоскостных расстояний в направлении, перпендикулярном плоскости пластинки (интенсивности этих линий существенно усилены на порошкограммах текстурообразных образцов недостаточно растертых кристаллов). Дифрактограмма проиндцирована в моноклинной элементарной ячейки с учетверенным объемом ячейки  $\beta$ -модификации, размеры которой (для  $Ln=Yb$ ) вычислены из высокотемпературной дифрактограммы ( $280^\circ C$ ), так как  $\beta$ -модификация, как отмечалось, не закаляется (табл. 3). Очевидно, близость кристаллических структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций обеспечивает возможность их нереконструктивного фазового взаимопревращения.

Таллий-иттриевый молибдат кристаллизуется в структурном типе калиевого аналога,  $KY(MoO_4)_2$ . На термограмме регистрируется один тепловой эффект при  $860^\circ C$ , отвечающий полиморфному превращению. Нагрев до  $\sim 850^\circ C$  на высокотемпературном дифрактометре не приводит к обнаружению структурных превращений. Закалкой же от более высоких температур получены еще две кристаллические модификации: типа псевдотетрагонального соединения  $RbPr(MoO_4)_2$  и типа  $KIn(MoO_4)_2$ .

Таким образом,  $TlY$ -молибдат занимает как бы промежуточное положение: его низкотемпературные модификации совпадают с таковыми для  $TlLn(MoO_4)_2$  с более крупными ионами,  $Ln^{3+}$  (по размеру ионного радиуса  $Y$  может быть расположен между  $Ho$  и  $Er$  [7]), а высокотемпературная является общей с  $\gamma$ -модификацией для менее крупных  $Ln=Tm$ ,

Yb и Lu, для которых характерно октаэдрическое окружение. Последнее Реализуется при высоких температурах в структурном типе  $KIn(MoO_4)_2$ , температурная область существования которого увеличивается с уменьшением ионного радиуса  $Ln^{3+}$  (от Tm к Lu, см. рисунок). В структурах всех других найденных для  $TlLu(MoO_4)_2$  модификаций, в том числе, повидимому, и в еще детально неизученных, катионы  $Ln^{3+}$  имеют восьмерную координацию (атомы Mo расположены в тетраэдрах во всех структурных модификациях без исключения; для вновь обнаруженной это следует из инфракрасного спектра). Отсутствие или слабость тепловых эффектов, сопровождающих взаимные превращения между модификациями с одинаковой координацией  $Ln^{3+}$  (типы  $\alpha$ -TlEr-, CsPr-, KY- и RbPr-молибдатов), что служит косвенным указанием на тесное их структурное родство. И наоборот как следует из эксперимента, переход в модификацию типа  $KIn(MoO_4)_2$ , связанные с глубокой перестройкой структуры, сопровождается значительным энергетическим эффектом.

В заключение отметим, что весьма богатый полиморфизм двойных молибдатов  $TlLu(MoO_4)_2$ ,  $Ln = Er-Lu, Y$  (для каждого соединения найдено по три кристаллические модификации) существенно осложняет задачу выращивания их монокристаллов, делая невозможным использование расплавных и высокотемпературных раствор-расплавных методов (все рассмотренные соединения плавятся при температурах около  $900^\circ C$ ).

Таблица 1

Данные расчета жифрактограмм  $\alpha$ -TlYb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

<i>hkl</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>
200	9,15	20	413,423	2,109	6
020	5,00	8	821	2,052	14
400	4,576	45	802	2,045	15
410, 121	4,136	3	242, 541, 233	2,020	8
121	4,040	4	731, 250	1,950	3
002, 102	3,850	6	004, 722	1,923	18
221, 102	3,722	4	433, 251, 641, 623	1,903	16
202, 500	3,667	6	802, 822, 632	1,895	15
411, 321	3,542	10	442	1,874	35
112, 202	3,465	65	732, 902, 931	1,869	40
130	3,285	75	10.0.0	1,830	35
302, 230	3,127	80	433	1,814	6
402, 031	3,067	100	10.1.1, 542, 741, 243	1,782	7
022, 600, 511, 122	3,055	95	813, 252	1,759	20
122, 222, 520	2,970	65	10.2.0, 10.0.2	1,715	3
222, 402, 521	2,821	45	823	1,683	6
412	2,723	2	841, 524	1,668	7
322, 611	2,663	4	034, 060	1,665	7
620	2,606	3	633, 922, 260	1,640	15
431	2,590	8	813, 261, 360	1,612	3
502	2,544	4	624, 434, 10.3.0	1,608	2
710, 621, 032, 132	3,522	8	261, 10.3.1	1,594	2
431, 040, 602, 113	2,500	25	253, 604	1,568	12
422, 213	2,447	10	524, 652	1,561	7
313, 141	2,367	2	253, 804, 724	1,540	7
800, 241, 023	2,287	70	434, 062	1,531	10
432, 223, 702	2,257	7	461, 044, 12.0.0	1,525	20

630, 123, 313, 612	2,243	6	262, 560, 453	1,516	8
631, 341, 323, 440	2,198	2	643, 12.1.1	1,505	7
631	2,123	7	262, 561	1,499	10

Таблица 1

Кристаллические модификации  $TlLu(MoO_4)_2$ 

$Ln$	Модификация	Структурный тип, симметрия	Параметры элементарной ячейки				$d_x$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{п.п.}$ , °C	$T_{пл}$ , (±2)
			$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta^\circ$			
Er	$\gamma$	$KY(MoO_4)_2$ , $D_{2h}^{14}=Pbna$	18,68	7,94	5,06		6,14	$\sim 230(\alpha \rightarrow \beta)$ , 720( $\beta \rightarrow \gamma$ )	890
Tm	$\gamma$	$KIn(MoO_4)_2$ , $D_{2h}^{16}=Pnam$	13,84	8,87	6,15		6,12	$\sim 250(\alpha \rightarrow \beta)$ , 800( $\beta \rightarrow \gamma$ )	885
Yb	$\alpha$	$\alpha$ - $TlEr(MoO_4)_2$ , МОНОКЛ.	18,37	10,00	7,73	95,0	6,57	$\sim 280(\alpha \rightarrow \beta)$	
	$\beta$	$CsPr(MoO_4)_2^*$ , МОНОКЛ.	9,26	5,02	7,81	94,0	6,45	710( $\beta \rightarrow \gamma$ )	
Lu	$\gamma$	$KIn(MoO_4)_2$ , $D_{2h}^{16}=Pnam$	13,79	8,86	6,14		6,20		895
	$\gamma$	То же	13,77	8,85	6,13 <sub>5</sub>		6,24	$\sim 290(\alpha \rightarrow \beta)$ , 610( $\beta \rightarrow \gamma$ )	900
Y	$\alpha$	$KY(MoO_4)_2$ , $D_{2h}^{14}=Pbna$	18,68	7,99	5,07		5,40		
	$\beta$	$\gamma$ - $RbPr(MoO_4)_2$ , $D_{2h}^2=Pnnn$	6,20	6,20	9,34		5,69	860	
	$\gamma$	$KIn(MoO_4)_2$ , $D_{2h}^{16}=Pnam$	14,07	8,92	6,11		5,33		890

\* Параметры ячейки и плотность относятся к  $T=280^\circ C$ .

## Литература

1. П.В. Клевцова, А.П. Перепелица, А.М. Голуб. Кристаллография, 22, 1771, 1977.
2. Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисова. Докл. АН СССР, 177, 1333, 1967.
3. Р.Ф. Клевцова, П.В. Клевцова. Кристаллография, 15, 466, 1970.
4. Р.Ф. Клевцова, В.А. Винокуров, П.В. Клевцов. Кристаллография, 17, 284, 1972.
5. В.К. Рыбакова, П.В. Клевцова. Кристаллография, 16, 292, 1971.
6. В.К. Рыбакова, В.К. Трунов. Ж. неорган. химии, 16, 1320, 1971.
7. R. D. Shannon, C. T. Prewitt. Acta crystallogr., B25, 925, 1969.

Институт неорганической химии  
СО АН СССРПоступила в редакцию  
16.02.1977

Киевский государственный университет