

- 1987р. Перепелиця О.П., Іщенко В.М., Фоменко В. В., Горбалюк А. Д., Пищай І. Я.
Кластерні подвійні молибдати (Mo^{IV}) літію і РЗЕ, LiRMo₃O₁₀.
- 1987г. Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Фоменко В.В., Нагорный П. Г.
Горбалюк А.Д., Пищай И. Я.
Кластерные двойные молибдаты (Mo^{VI}) лития и РЗЭ, LiRMo₃O₈.
- 1987у. Perepelytsya A. P., Ischenko V. N., Fomenko V.V., Gorbaliuk A. D., Pyschay I. Ia.
Clastern double molybdates (Mo^{IV}) of lithium and r.e.e., LiRMo₃O₈.

Описані LiRMo₃O₈, R-Gd-Lu, Y, які кристалізуються в гексагональній сингонії, наведені значення параметрів в елементарних комірках, і дані ІЧ-спектроскопії. Вивчена термічна стійкість сполук.

Описаны LiRMo₃O₈ R-Gd-Lu, Y, которые кристаллизуются в гексагональной сингонии, для которых приведены значения параметров элементарных ячеек и данные ИК спектроскопии. Изучена термическая устойчивость соединений.

LiRMo₃O₈, R-Gd-Lu, are described. Its are crystallizing in hexagonal syngony. Parameters of elementary cells and results of IR-spectroscopy are described. Thermal stability of compounds is learned.

Ключові слова: LiRMo₃O₈ R-Gd-Lu, Y, параметри, елементарні комірки, ІЧ-спектроскопія, рентгенографія, термічна стійкість.

Ключевые слова: LiRMo₃O₈ R-Gd-Lu, Y, параметры, элементарные ячейки, ИК-спектроскопия, рентгенография, термическая устойчивость.

Keywords: LiRMo₃O₈ R-Gd-Lu, Y, parameters of elementary cells, IR-spectroscopy, X-ray, thermal stability.

ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., ПЩЕНКО В. П., ФОМЕНКО В. В.,

ГОРБАЛЮК А. Д., ПИЩАЙ И. Я.

КЛАСТЕРНЫЕ ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ (Mo^{VI}) ЛИТИЯ И РЗЭ, LiRMo_3O_8

Описаны LiRMo_3O_8 (R — Gd — Lu, Y) (соединения с Tm и Lu - впервые), кристаллизующиеся в гексагональной сингонии, для которых приведены значения параметров элементарных ячеек и данные ИК спектроскопии.

Изучена термическая устойчивость LiYMo_3O_8 .

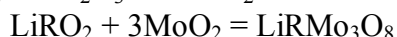
Оксидные соединения молибдена (IV) изучены мало по сравнению с такими же соединениями молибдена (VI). В [1] показано, что $\text{MM}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) восстанавливаются водородом до $\text{MM}^{\text{IV}}\text{O}_3$, реакция протекает при 660°C (для Mg) — 980°C (для Ba).

В ряду MMoO_3 соединения стронция и бария имеют кристаллическую решетку кубического перовскита с параметрами $a = 3,98$ и $4,04$ Å соответственно.

Молибдаты РЗЭ состава $\text{R}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_5$ и $\text{B}_2\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$, синтезированные из K_2O_3 и MoO_2 [2], также образуются при восстановлении водородом $\text{R}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_6$ и $\text{R}_2\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_{12}$. Согласно [3], $\text{R}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_5$ получены восстановлением водородом $\text{R}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_6$ при 900°C в течение 60—100 ч. Из них соединения La, Ho, Y кристаллизуются в структурном типе Yb_2ReO_5 моноклинной сингонии (La — $a = 7,98$, $b = 5,94$, $c = 12,96$ Å, $\beta = 107,94^\circ$; Y — $a = 7,47$, $b = 5,72$, $c = 12,20$ Å, $\beta = 107,83^\circ$). Для этих же соединений, начиная с самария, обнаружена другая полиморфная модификация со структурой флюорита (Gd — $a = 5,27$ Å; Y — $a = 5,20$ Å), которая после выдержки соединений при 1200°C в течение 24 ч переходит в структуру типа Yb_2ReO_5 . Непосредственное взаимодействие оксидов Y_2O_3 и MoO_2 при 1250°C в течение 20 ч или 1350°C в течение 5 ч приводит к образованию моноклинной модификации $\text{Y}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_5$ [4].

Твердофазным синтезом из MgO или ZnO и MoO_2 при мольном соотношении $[\text{MO}] : [\text{MoO}_2] = 2:3$, получены соединения $\text{M}_2\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$, если соотношение оксидов $[\text{MO}] : [\text{MoO}_2] = 1 : 1$, то в избытке остается MO. Молибдаты $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, где $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ образуются как из оксидов, так и из смеси MO, Ma, MoO_3 . Все соединения $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ найдены изоструктурными и кристаллизующимися в гексагональной сингонии ($\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ — $a = 5,76$, $c = 9,89$ Å) [5, 6].

При гетеровалентном замещении двух ионов M^{2+} в $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ на Li^+ и R^{3+} получены $\text{LiRMo}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}$ [7] и $\text{Sm}-\text{Yb}$ [8]), реакции их образования (сначала при 600°C — 24 ч, а затем при 750°C — 72 ч в атмосфере аргона) протекают по схемам:



Соединения LiRMo_3O_8 проиндексированы в гексагональной сингонии (Sm — $a = 5,60$, $c = 5,27$ Å; Yb — $a = 5,76$, $c = 5,10$ Å; In — $a = 5,75$, $c = 9,94$ Å; Sc — $a = 5,74$, $c = 9,90$ Å) [8].

Эти же соединения получены также спеканием MoO_2 , Mo, M_2MoO_4 и R_2O_3 в стехиометрическом соотношении в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при 750 — 850°C в течение 65 ч [9]. Приведенные в этой работе значения параметра c для соединений со Sc и In равны: Sc — $c = 4,94$ Å и In — $c = 4,99$ Å, т. е. в данном случае параметр c не удвоен.

Следует отметить, что в системе $\text{Li}_2\text{O}—\text{Ln}_2\text{O}_3—\text{MoO}_2$, Ln—Dy, Ho, Er, Yb, Y [8] (рис. 1) существует только одно тройное соединение типа LiRMO_3O_8 .

Сравнивая свойства оксидных соединений Mo^{IV} и Ti^{IV} , можно во многих случаях обнаружить аналогию кристаллических структур их соединений, например, MoO_2 и TiO_2 , Li_2MoO_3 и Li_2TiO_3 , MMoO_3 и MTiO_3 , что обусловлено близкими значениями эффективных ионных радиусов

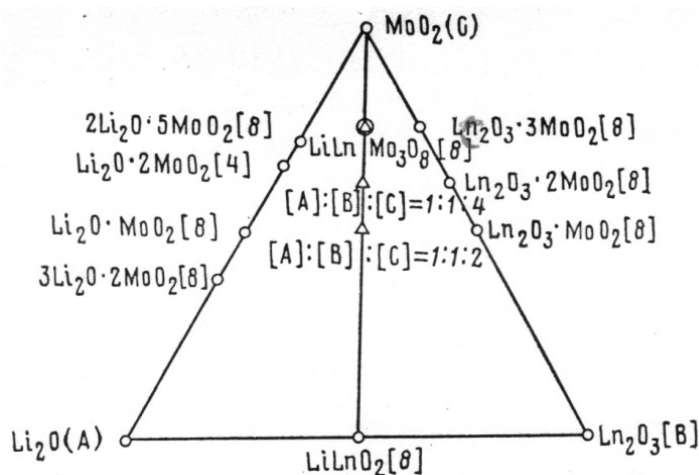


Рис. 1. Соединения, существующие в системе $\text{Li}_2\text{O}—\text{Ln}_2\text{O}_3—\text{MoO}_2$ [8] (треугольниками отмечены составы, исследованные нами повторно)

$r_{\text{Mo}^{4+}} = 0,650 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$, (при к. ч. = 6) [10]. Но если учесть, что известны соединения LiRTi_2O_6 , R—PЗЭ [11—14], то, на первый взгляд, представляется возможным получить аналогичные по составу соединения, содержащие Mo^{IV} , которые были бы интересны как оксидные материалы, обладающие металлической проводимостью за счет связи Mo—Mo.

С учетом этого в настоящей работе была поставлена цель изучить восстановление $\text{LiRMO}_2^{\text{IV}}\text{O}_8$ (R—La—Lu, Y, Sc, In, Bi) водородом и определить природу образующихся продуктов.

Исходные $\text{LiRMO}_2^{\text{IV}}\text{O}_8$ получены из карбоната лития, оксидов PЗЭ и триоксида молибдена марки «х. ч.». Индивидуальность двойных молибдатов лития и PЗЭ проверялась рентгенографически (установка ДРОН УМ-1, CuK_α -излучение). Методика восстановления $\text{LiRMO}_2^{\text{IV}}\text{O}_8$ водородом сводилась к тому, что двойные молибдаты лития и PЗЭ насыпали в никелевые лодочки и переносили их на поддоны из нержавеющей стали. Поддоны с лодочками ставили один на другой и задвигали в кварцевую трубку, находящуюся в горизонтальном положении в трубчатой электропечи сопротивления. Кварцевую трубку герметично закрывали с двух сторон пробками с входной и выходной трубками для обеспечения тока водорода. Водород для процесса восстановления получали в аппарате Киппа действием соляной кислоты на цинк (препараты квалификации «х. ч.») в присутствии примеси сульфата меди по методике [15] и очищали, пропуская его через щелочной раствор перманганата калия, сухой силикагель, нагретую до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ медную стружку и колонки прибора ПГ. На рис. 2 показана схема установки для восстановления оксидных соединений молибдена водородом. На этой установке нами были получены MoO_2 из MoO_3 , Li_2MoO_3 из Li_2MoO_4 , MgMoO_3 из MgMoO_4 , $\text{R}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ из $\text{R}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Восстановление LiRMO_2O_8 водородом проводили последовательно, начиная с $400 \text{ }^\circ\text{C}$, с промежуточным рентгенографическим контролем до тех пор, пока не убеждались в полном завершении процесса. Кроме того проводили выборочный химический анализ продуктов восстановления на R, Mo весовым методом и прибавку массы при нагревании на воздухе за счет окисления Mo^{IV} до Mo^{VI} (табл. 1).

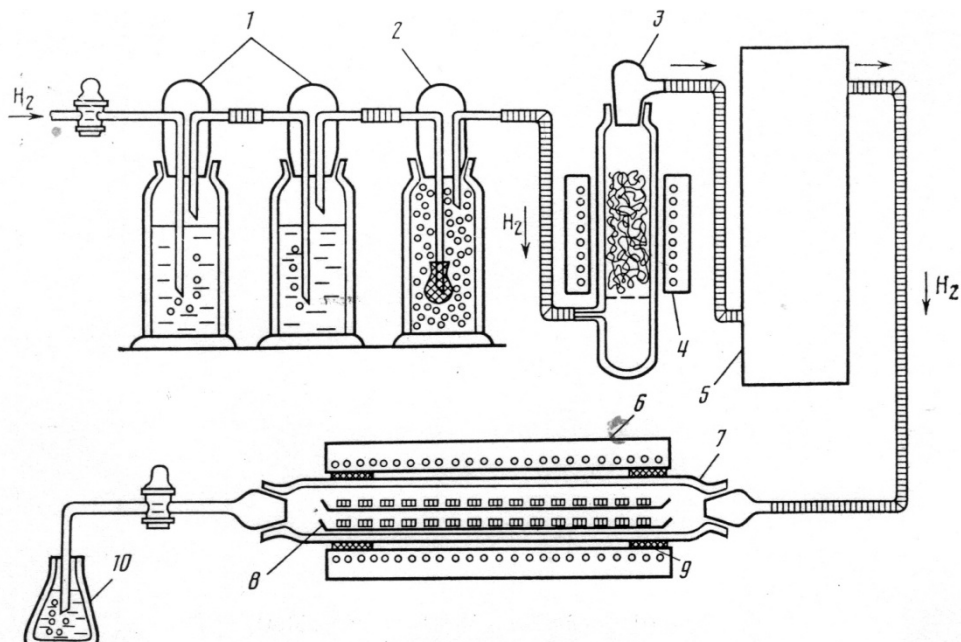
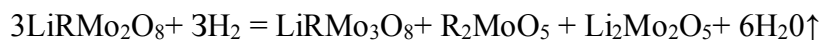


Рис. 2. Схема лабораторной установки для восстановления оксидных соединений молибдена(VI) водородом (1 — склянки со щелочным раствором KMnO_4 ; 2 — склянка с силикагелем; 3 — колонка с медной стружкой; 4 — печь; 5 — газоочистительный прибор НГ; 6 — трубчатая электропечь; 7 — кварцевая трубка; 8 — поддоны с лодочками; 9 — асбестовая прокладка; 10 — водный затвор)

Рентгенографический анализ продуктов восстановления LiRMO_2O_8 ($\text{R} = \text{Gd} - \text{Li}, \text{Y}$) водородом при температуре выше 400°C показал, что Mo^{VI} практически полностью восстанавливается до Mo^{IV} , который входит в состав трех соединений — LiRMO_3O_8 , R_2MoO_5 и Li_2MoO_5 , так что реакция протекает по схеме:



В случае восстановления водородом LiRMO_2O_8 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) в смесях продуктов восстановления также идентифицируются LiRMO_3O_8 . Восстановление

Таблица 1

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия двойных молибдатов лития и РЗЭ водородом

Состав смеси $\text{LiRMO}_3\text{O}_8 + \text{R}_2\text{MoO}_5$ $+ \text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_5$	Найдено, %			Вычислено, %		
	R	Mo	прибавка массы при нагревании	R	Mo	прибавка массы при нагревании
Gd	34,6	42,7	6,8	34,78	42,44	7,08
Dy	34,9	41,1	6,7	35,53	41,96	6,99
Ho	34,4	41,2	6,3	36,43	41,38	6,90

Значения параметров элементарных ячеек LiRMO_3O_8

R	a, A	c, A	R	a, A	c, A
Gd	5,79 (1)	5,21 (2)	Er	5,76 (4)	5,13 (7)
Tb	5,78 (4)	5,21 (1)	Tm	5,76 (1)	5,12 (8)
Dy	5,77 (4)	5,17 (9)	Yb	5,75 (6)	5,10 (8)
Ho	5,76 (6)	5,15 (8)	Lu	5,75 (6)	5,08 (6)
Y	5,77 (3)	5,14 (1)			

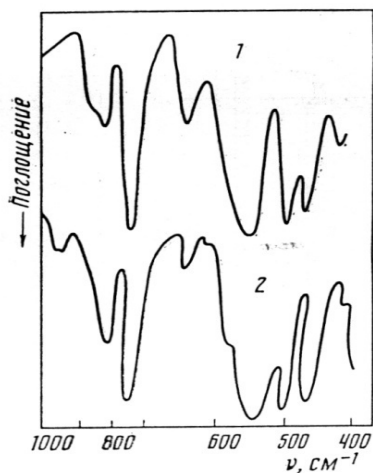


Рис. 3

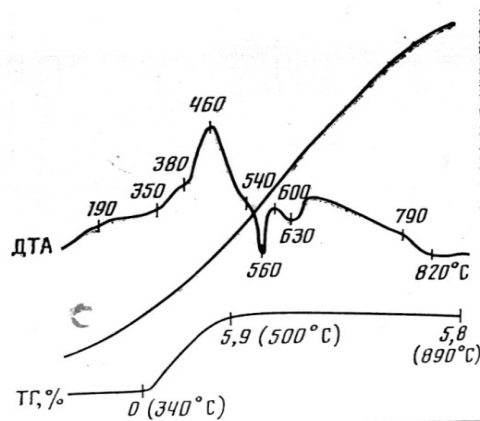


Рис. 4

Рис. 3. ИК спектры LiYMo_3O_8 (1) и MgMoO_3 (2)

Рис. 4. Дериватограмма LiYMo_2O_8 , снятого на воздухе (навеска 0,2 г, ТГ - 200, ДТА - 1/5, ДТГ - 1/5, материал тигля - платина, скорость нагревания - 10 град/мин, эталон сравнения - оксид алюминия)

двойных молибдатов лития и лантана — европия, а также висмута дает сложные многокомпонентные смеси, установить состав которых довольно затруднительно.

Однако из смеси продуктов восстановления LiRMO_2O_8 водородом со стехиометрической добавкой MoO_2 удалось получить изоструктурные соединения LiRMO_3O_8 ($R = \text{Gd} - \text{Li}, \text{Y}$), которые кристаллизуются в гексагональной сингонии и имеют вид блестящих графитоподобных порошков.

В табл. 2 приведены значения параметров элементарных ячеек LiRMO_3O_8 , согласующиеся со значениями таковых в [9].

ИК спектры (UR-10, таблетки из KBr) LiRMO_3O_8 ($R = \text{Gd} - \text{Li}, \text{Y}$),

Таблица 3

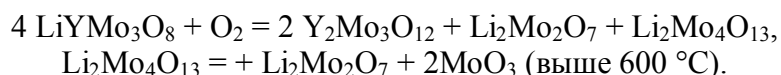
Основные колебательные частоты LiYMo_3O_8 , $R = \text{Gd} - \text{Li}, \text{Y}$, и MgMoO_3

R	$\nu_1 (A1)$ MoO_4	$\nu_3 (F_2)$ MoO_4	ν_{as} (O-Mo-O)	$\nu_4 (F_2)$ MoO_4
Gd	940-960 пл.	835 ср. 800 ср., 730 см. с.	630 ср.	555 пл., 530-540 см. с. ш., 475 ос., 445 ос., 400 ср.
Tb	950-970 пл.	840 ср. 800-810 ср., 810 ср. 725 см. с	635 ср.	555 пл., 535-545 см. с. ш., 475 о. с., 445-450 о. с., 400 ср.
Dy	930-960 пл.	840 ср. 810 ср., 730 см. с.	635 ср.	560 пл., 525-540 см. с. ш., 480 о. с., 445-450 о. с., 400 ср.
Ho	930-950 пл.	840 ср. 800 ср., 730 см. с.	625 ср.	555 пл., 530-540 см. с. ш., 480 о.с., 450 о. с., 400 ср.
Y	940-970 пл.	840 ср. 805 ср. 730 см. с.	630 ср.	560 пл., 535-545 см. с. ш., 475 о. с., 455 о. с., 400 ср.
Er	920-940 пл.	830-840 сл., 790 ср., 730 см. с.	620-625 ср.	535-545 см. с. ш., 480 о. с., 445-455 о. с., 400 ср.
Tm	910-930 пл.	840 сл., 790 ср., 730 см. с.	620-630 ср.	535-550 см. с. ш., 485 о. с., 450-460 о. с., 405 ср.
Yb	920 пл.	840 сл., 800 ср., 730 см. с.	635 ср.	540-550 см. с. ш., 485 о. с., 455 о. с., 405 ср.
Lu	920-960 пл.	840 сл., 800 ср., 730 см. с.	630-640 ср.	530-540 см. с. ш., 485 о. с., 455 о. с., 405 ср.
MgMoO_3	950-970 ср.	880 пл., 815-825 ср. 755 о. с.	670 пл., 655 ср., 595 ср.	545-555 о. с. ш., 505 о. с., 470 о. с., 420 сл., 400 ср.

Примечание, см. с.— самая сильная, о. с.— очень сильная, ср.— средняя, сл.— слабая, пл.— плечо

и MgMoO_3 (взятого для сравнения) (рис. 3, табл. 3), оказались однотипными, что подтверждает данные рентгенофазового анализа о принадлежности этих соединений к одной структурной группе. Судя по ИК спектрам, координация молибдена в этих соединениях — тетраэдрическая.

На рис. 4 приведена дериватограмма LiYMo_3O_8 , снятая на воздухе. Соединение при нагревании начинает окисляться при 340°C , к 500°C (по данным ТГ) процесс окисления заканчивается, так что эндоэффекты при 540°C (плавление $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$), 600°C (плавление $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$), 790°C (плавление MoO_3) относятся к продуктам, образовавшимся по реакциям:



Таким образом, LiRMo_2O_8 в атмосфере водорода при температуре выше 400°C до новых индивидуальных соединений не восстанавливается. Из смеси продуктов восстановления и MoO_2 можно получить только соединения LiRMo_3O_8 ($\text{R} — \text{Gd} — \text{Lu}, \text{Y}$) известного типа.

Литература

1. *Sholder R., Clemm W.* // *Angew. Chem.* 1954. В. 66. S. 461.
2. *Беляев И. Н., Нестеров А. А., Дорошенко А. К.* III. Всесоюзн. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама (тез. докл.). Орджоникидзе, 1977. С. 179.
3. *Manthiram A., Lopalakrishnan* // *J. Noil. Proc. Ind. Acad. Sci.* 1978. V. 87A. P. 267.
4. *Hubert P.-H.* // *Compt. rend. Acad. Sci.* 1964. V. 259. № 14 P. 2238.
5. *McCarroll W. H., Ward R., Katz L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 2909.
6. *McCarroll W. H., Katz L., Ward R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 5410.
7. *Donohue P. C., Katz L.* // *Nature (London).* 1964. V. 201. P. 180.
8. *Kerner-Czeskleva H., Tourue L.* // *Bull. Soc. chim. France.* 1976. P. 1. № 5-6. P. 729.
9. *McCarroll W. H.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. 12. P. 3351.
10. *Shannon R. D., Preuditt C. T.* // *Acta Cryst* 1969. B25. P. 928.
11. *Patil P. V., Chincholkar V. C.* // *Curr. Sci.* 1970. V. 39. JV. 2. P. 348.
12. *Patil P. V., Chincholkar V. C.* // *Ind. J. Chem.* 1978. V. 16A. 2. P. 95.
13. *Varaprasad A. M., Shaski Mahan A. L., Chakrabarty D. K.* // *J. Phys. Chem. Sol.* 1979. V. 12. № 2. P. 465.
14. *Кочергина Л. Л., Хахин Н. Б., Воротников Н. В., Петров К. И.* // *Журн. неорган. ХИМИИ.* 1984. Т. 29. № 4 С. 879.
15. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 84.

Киевский технологический институт
редакцию
пищевой
28.11.1986

Поступила в
промышленности

Надійшла _____ 2013р. Журнал неорганической химии 1987. Т. 32. № 9. с. 2105-2109

Перепелица А. П., Ищенко В. Н., Фоменко В.В., Нагорный П. Г. Горбальюк А.Д., Пищай И. Я.