

КЛЕВЦОВ П. В., ПЕРЕПЕЛИЦА А. П.
ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $\text{AgR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$)

Синтезированы двойные молибдаты серебра с трехвалентными скандием, железом и хромом, $\text{AgR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$. Рентгенографически показано, что данные соединения кристаллизуются в структурных типах, характерных для двойных натриевых молибдатов и вольфраматов этих же элементов (R) и индия: $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$ — в триклинном $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$; α - $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ - в производной структуре вольфрамита типа $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$; β - $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ - в структуре моноклиного $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$. Определены параметры элементарных ячеек. Соединения $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ плавятся инконгруэнтно при температурах около 530 (R = Sc, распад в твердой фазе), 550 (Fe) и 650° С (Cr).

Целью настоящей работы явилось дальнейшее изучение условий синтеза двойных молибдатов серебра с трехвалентной скандием, железом и хромом и изучение их физико-химического свойства – кристаллического строения, полиморфизма, характера плавления. С кристаллохимической точки зрения представлялось интересным определить их место среди изученных двойных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентного элементов аналогичного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сведения о существовании скандиевого соединения $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$ нами в литературе не найдено. Попытка синтезировать его методом твердофазных реакций при 550 °С не удалось. Двойной молибдат серебра и скандия, явившийся объектом данного исследования, получен осаждением из водного раствора по методике, подобно [1], с последующим прокаливанием при 450 °С.

Двойные молибдаты серебра с железом и хромом ранее получены твердофазным синтезом из стехиометрических смесей $\text{AgO}(2\text{AgNO}_3)+\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{MoO}_3$ и $\text{AgMoO}_4+\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$. Отжиг проводили при 350-550 °С в течение 20-30 ч [2]. Контрольные исследования продуктов синтеза методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в сочетании с методом ДТА (прибор НТР-70) показали, однако, что для завершения реакции требуется более продолжительное время отжига с многократной промежуточной гомогенизацией реакционных смесей. На рентгенограммах неомнофазных образцов отчетливо проявляется картина, характерная для простого молибдата трехвалентного железа (хрома), а не термограммы – эндотермические эффекты в области 500 °С, отвечающие фазовым переходам в полимолибдате серебра [3].

Как выяснилось в дальнейшем, относительно низкие температуры инконгруэнтного плавления не позволяют проводить высокотемпературный твердофазный синтез рассматриваемых двойных молибдатов. Однофазные вещества $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ получены отжигом смесей исходных составных компонентов при 450-500 °С в течение 100-120 ч.

Рентгенографически установлено, что $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$ кристаллизуется в структурном типе триклинного $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ [4]. Порошковая дифрактограмма серебряно-скандиевого молибдата (табл. 1) проиндексированна с учетом монокристалльных данных прототипа. Параметры элементарной ячейки, вычислены из дифрактограммы с помощью ЭВМ по программе [5], приведены в табл. 2. Затем, используя полученные параметры ячейки и координаты атомов в структуре натрий-индиевого молибдата, рассчитывали межплоскостные расстояния d_{hkl} и оценивали интенсивности отражения I_{hkl} (программа Соловьева Л.П.). Результаты сопоставлены с экспериментальными значениями дифрактограмм. Получено удовлетворительное согласие.

Таблица 1

Рентгенографические данные $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$

<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀
010	7,05	6	221, 205, 025	2,310	13
102	5,20	4	0,16, 131	2,293	5
102	4,99	2	205, 215, 302	2,222	7
110	4,70	1	312	2,195	3
112, 112	4,30	6	215, 132	2,188	3
103	4,12	10	303	2,159	2
013	4,10	13	132	2,093	2
112	4,076	15	223	2,088	3
112	3,883	10	313, 320	2,076	3
004	3,694	100	215	2,061	3
113, 113	3,616	13	026	2,055	4
020	3,514	90	231, 321, 312	2,048	3
201	3,474	25	017, 231, 107	2,041	3
201	3,406	20	132, 224	2,033	3
211, 121	3,261	40	304	2,025	4
211, 104	3,242	35	314	1,981	4
122	3,053	14	117, 117	1,964	5
210	3,023	12	216, 126, 126	1,959	4
122, 211	3,009	20	314, 034, 224	1,945	4
114, 121	2,971	13	323, 233	1,918	4
211	2,918	20	323	1,906	3
212, 122	2,741	10	233	1,898	3
213	2,730	10	225, 117	1,886	3
213, 123	2,626	15	305	1,874	2
221, 221, 204, 024	2,599	20	216, 320	1,863	1
213	2,529	4	230, 231	1,846	6
204	2,502	13	008	1,841	7
024	2,494	17	207, 135	1,837	6
006	2,460	3	108	1,798	10
124	2,438	3	410	1,765	20
220	2,362	4	411, 040	1,759	15
030, 223	2,336	15	141, 411	1,746	10

Таблица 2

Основные кристаллографические характеристики $\text{AgR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$

Соединение	Модификация	Структурный тип	Вероятная простр. группа	Параметры элементарной ячейки				<i>z</i>	<i>d</i> , г/см ³
				<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	углы, °		
$\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$		$\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$	$P\bar{1}$	7,12 (3)	7,08 (3)	14,78 (4)	$\alpha = 92,1$ $\beta = 88,1$ $\gamma = 83,4$	4	4,26
$\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$	α	$\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	$P2/c$ $C2/c$	10,09 (2)	5,74 (1)	4,92 (1)	$\beta = 90,1$ $\beta = 90,0$	2 4	5,64 4,55
$\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$		То же	То же	9,80 (2)	5,22 (1)	13,62 (3)	$\beta = 90,2$	4	4,59

* Плотности измерены пикнометрическим методом в толуоле.

Полиморфизм в AgSc – молибдате не обнаружен (дифрактометр ДРОН-0,5 с высокотемпературной приставкой КРВ-1200, CuK α -излучение). При температуре около 530 °С соединение распадается в твердой фазе на простые молибдаты серебра и скандия. На термограмме наблюдаются эндотермические эффекты при 530 и 555 °С, которые отнесены к процессу распада двойного молибдата и плавлению Ag₂MoO₄ (последний плавится по [3] при 560 °С).

Таблица 3

Рентгенографические данные α -AgFe(MoO₄)₂

<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀
100	10,09	2	302, 302	1,983	2
200	5,05	1	420	1,895	20
210	3,790	25	022	1,871	15
111, 111	3,505	7	230	1,790	20
300	3,356	6	421, 421	1,771	35
211, 211	3,006	100	402, 402	1,763	40
310	2,901	10	231	1,684	10
020	2,871	20	322, 322	1,634	2
120	2,764	3	610	1,615	2
400	2,522	25	521, 502	1,564	4
021	2,479	17	611, 611	1,534	20
002	2,464	15	213, 213, 422	1,506	20
221, 221	2,229	8	232, 232	1,449	12
202, 202	2,213	5	023	1,426	6
320	2,186	5	530, 602	1,387	2
212, 212	2,068	6	041	1,380	10
321, 321	1,990	2	612, 612	1,348	2

Таблица 4

Рентгенографические данные AgCr(MoO₄)₂

<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀
110	4,603	9	422, 422	1,729	13
111	4,360	7	026	1,708	13
202, 202	3,974	60	008, 131, 513	1,699	10
112, 112	3,819	100	406	1,668	9
004	3,400	2	423, 406	1,663	12
113	3,238	15	132, 132	1,659	10
204, 204	2,802	70	600	1,634	12,
310	2,768	100	226, 514, 226	1,618	25
114, 114	2,742	70	514	1,614	22
020	2,608	25	133	1,604	12
312	2,568	10	317	1,589	6
021, 312	2,559	12	424, 424	1,581	10
313	2,362	10	330	1,535	15
115,115	2,346	18	134, 134	1,530	15
402	2,309	15	425	1,493	4
221, 006	2,273	10	333, 333	1,455	20
222, 222	2,181	10	318, 135, 318	1,452	20
024	2,072	10	516, 028, 516	1,429	10
206, 206	2,061	20	426	1,408	3
223	2,053	25	426	1,405	3

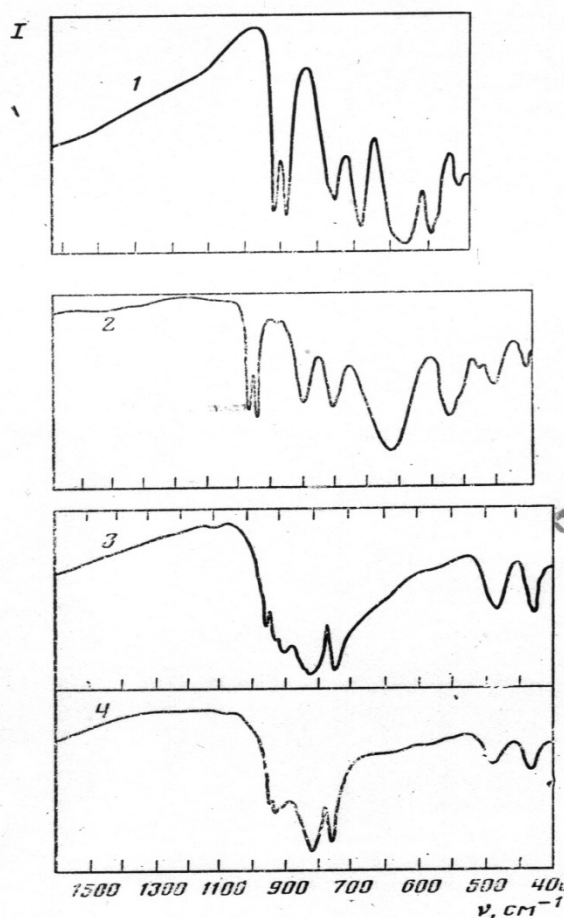
404	1,992	9	620	1,385	10
404	1,987	9	621, 621	1,379	4
224, 224	1,908	28	228, 136	1,370	5
512, 421, 512	1,769	28	622, 710	1,355	4
225, 316	1,757	8	319, 606, 712	1,328	6

Относительно низкая температура распада двойного молибдата создает проблему получения его монокристаллов. Проведенные экспериментальные исследования показали, что в растворе-расплаве бимолибдата серебра ($t_{пл} = 496 \text{ }^\circ\text{C}$) при понижении температуры кристаллизуется в молибдат скандия $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Дифрактограмма $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ вольфрамитоподобна, проиндексированна в элементарной ячейки типа $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ [6] (табл. 3). Параметры ячейки уточнены МНК на ЭВМ (табл. 2). Изоструктурность соединений подтверждается ИК спектрами (см. рисунок, кривые 1, и 2).

AgFe – милибдат найден диморфным. При $510 \text{ }^\circ\text{C}$ испытывает реконструктивное фазовое превращение ($\alpha \rightarrow \beta$) в структуру типа $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_3$ [7], сохраняющуюся при охлаждении в опытах ДТА (~ 10 град/мин) и высокотемпературной дифрактометрии вплоть до комнатной температуры.

При температуре около $550 \text{ }^\circ\text{C}$ AgFe – милибдат плавиться с разложением на жидкую фазу Ag_2MoO_4 и твердый $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. По результатам рентгенофазового анализа, образец, подвергающийся плавлению при ДТА (скорость нагревания и охлаждения $7-10$ град/мин), представляет собой смесь простых молибдатов серебра и железа, а также двойного молбдата в кристаллической β -модификации, образовавшийся в небольшом количестве в процессе синтеза при охлаждении.



ИК спектры поглощения $\alpha\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ (1), $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ (2), $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ (3), $\text{NaCr}(\text{MoO}_4)_2$ (4). Снято на спектрометрах Specord 75 IR (1) и UR-20 (2-4)

Двойной молибдат серебра-хрома кристаллизуется, как и $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$, в структуре моноклинного $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_3$, к которому отнесены также двойные молибдаты Na с Cr и Al [8]. Рентгенографические данные приведены в табл. 4, а параметры элементарной ячейки – в табл. 2. Экспериментальные и расчетные d_{hkl} , I_{hkl} не противоречивы, а инфракрасные спектры аналогичны (см. рисунок, кривые 3, 4):

Полиморфные переходы $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ не выявлены. Казалось бы, можно ожидать стабильности этого соединения при низких температурах в вольфраматоподобном структурном типе. Однако отжиги AgCr -молибдата при 400 °С продолжительностью 25 ч и при 330 °С в течение 50 ч изменили его рентгеновскую картину, AgCr -молибдат плавится при 650 °С с положением на $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ (тв) Ag_2MoO_4 (ж).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, мы установили сходство кристаллического строения двойного молибдата Ag, Sc, Fe, Cr с двойными молибдатами Na и редкоземельных элементов – In, Sc, Fe, Cr (соединения $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$) для всего раствора редкоземельных элементов кристаллизуются в структурном типе шеелита [9]). Структурный тип $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$, представлен ранее только этим соединением, дополняется исследованным здесь Ag -молибдатом, а также высокотемпературной модификацией $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$. Для идентифицированных кристаллических структур характерны тетраэдрические MoO_4 -группы, не связанные между собой, и октаэдрические RO_6 (тоже изолированные). Связь между разноразными группами осуществляется через общие атомы кислорода. В структуре типа $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ одновалентных катионов имеет также октаэдрическое окружение, а в структуре $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$ (как и в $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$) координация уведичина до 7 (6+1).

Структурное родство серебряных и натриевых двойных молибдатов обусловлено, прежде всего, близостью размерного фактора катионов Ag^+ и Na^+ , ионные радиусы которых, по [10], соответственно равны 1,15 и 1,02 (для октаэдрической координации). Кроме того, по сравнению с Na^+ катион Ag^+ является сильно поляризующим, способным сокращать межатомные расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ (относительно суммы ионных радиусов). Эти кристаллохимические особенности Ag^+ , особенно, по-видимому, последняя, приводят к реализации фазового перехода в $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ в вольфраматоподобную структуру с образованием в ней октаэдрических MoO_6 -групп при сохранении координации другими катионами. Как известно, Mo^{8+} , в отличие от W^{6+} , координируется кислородом преимущественно тетраэдрически [11, 12]. Среди двойных молибдатов одно-трехвалентных элементов состава $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ известна только низкотемпературная модификация $\text{LnIn}(\text{MoO}_4)_2$, кристаллизующаяся в другой разновидности структуры вольфрамита [13] (тип $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ [14]) В этом классе соединений октаэдрическую координацию Mo^{6+} принимает при высоких давлениях. Так, не полученный при нормальных условиях $\text{LiSc}(\text{MoO}_4)_2$ был синтезирован при высоких давлениях изоструктурным с вышеупомянутой модификацией литий-индиевого молибдата, а двойные натриевые молибдаты $\text{NaR}(\text{MoO}_4)_2$ с $\text{R} = \text{Fe}, \text{Cr}$ формируется при высоких давлениях, по данным порошковой рентгенографии, в элементарной ячейке типа $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ [15].

Литература

1. Перепелица А.П., Мохосоева М.В. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 10, с. 2848.
2. Перепелица А.П., Голуб А.М., Бадаев Ю.Б., Шаповал В.Н. Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, № 4, с. 994.
3. Kohlmuller R., Faurie J.P. Bull. soc. chim/ France, 1968, № 11, p. 4379.
4. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. Кристаллография, 1972, т. 17, № 5, с. 955.
5. Кирик С.Д., Федоров В.Е. Деп. ВИНТИ, № 3196-77.
6. Klevtsov P.V., Klevtsova R.F. J. Sol. State Chem., 1970, v. 2, p. 278.
7. Клевцова Р.Ф., Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 6, с. 1322.
8. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Клевцова Р.Ф. Ж. неорган. химии, 1975, т. 20, № 11, с. 2999.
9. Голуб А.М., Перепелица А.П., Слободяник Н.С., Попель П.П. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, № 4, с. 1142.

10. Shennon R.D. Acta Crystallogr., 1976, v. A32, p. 751.
11. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974.
12. . Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф., Ж. структ. химии, 1977, т. 18, № 3, с. 419.
13. Великодный Ю.А., Трунов В.К., Маркелова Н.И. Ж. неорганической химии, 1970, т. 15, № 11, с. 3046.
14. Клевцова Р.Ф., Белов Н.В., Кристаллография, 1970, т. 15, № 1, с. 43.
15. Великодный Ю.А., Трунов В.К. Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, № 6, с. 1496.

Институт неорганической химии
Сибирское отделение АН СССР
Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
21.03.1983