

УДК 546.65.77.78

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).4)До 100-річчя з дня народження
д-ра хім. наук, проф. А. ГолубаО. Перепелиця, д-р хім. наук, victanh111@ukr.net
Національний університет харчових технологій, Київ,
В. Максін, д-р хім. наук, vimaksin@i.ua

Національний університет біоресурсів і природокористування, Київ

СИСТЕМА ПОДВІЙНИХ ВОЛЬФРАМАТІВ І МОЛІБДАТІВ $MR(EO_4)_2$, M – NH_4 , Ag, Cu, Ti, R – ТРИВАЛЕНТНИЙ МЕТАЛ, E – Mo, W

Осадженням із водних розчинів і твердофазним способом одержано більше 120 подвійних вольфраматів і молібдатів складу $MR(EO_4)_2$, M- NH_4 , Ag, Cu, Ti, R – Ві (окрім сполук з NH_4^+), La-Lu, Y; Sc, (окрім сполук з Cu^+); In (окрім сполук з амонієм і вольфрамом); Fe і Cr (тільки для подвійних вольфраматів з аргентумом). Усі сполуки вивчені методами хімічного аналізу (у випадку їх осадження із розчинів), термогравіметрії, РФА та ІЧ-спектроскопії. Побудовані уточнені діаграми областей існування структурних типів синтезованих сполук. Установлені закономірності формування різних типів кристалічних структур поліморфних модифікацій виділених сполук залежно від співвідношення радіусів одно- і тривалентного металів. Створено базу даних для одержання матеріалів на основі досліджених сполук.

Ключові слова: подвійні вольфраматів і молібдати амонію, аргентуму, купруму, талію і тривалентних металів, діаграми структурних типів, перспектива застосування.

Вступ. Подвійні вольфраматів і молібдати $MR(EO_4)_2$ для лужних металів одержані, вивчені та описані як можливі та діючі лазерні та люмінесцентні матеріали [1–4]. Що стосується однотипних сполук з вмістом одновалентних катіонів амонію, аргентуму, купруму і талію, то про них є лише поодинокі повідомлення, зокрема, про сполуки РЗЕ з амонієм [5] та індію з аргентумом [6].

Мета роботи – одержати подвійні вольфраматів і молібдати більшості тривалентних металів з одновалентними іонами – амонієм, аргентумом, купрумом і талієм, вивчити їх властивості фізико-хімічними методами, встановити їх структурні типи, побудувати уточнені діаграми областей існування структурних типів залежно від розміру радіусів тривалентних металів і співвідношення радіусів одновалентних до тривалентних металів, виявити закономірності впливу розмірного фактора і природи одно- і тривалентних іонів на формування структурних типів цільових сполук, на базі побудованих діаграм оцінити перспективи застосування цих сполук.

Методи та об'єкти дослідження. Вихідні реактиви – здебільшого нітрати або оксиди тривалентних металів, оксиди молібдену та вольфраму (для синтезу із розчинів брали натрій вольфрамат або молібдат) мали кваліфікацію "чда" або "хч", нітрат аргентума – "ч", нітрат талію, що мав кваліфікацію "ч", додатково очищали перекристалізацією, амоній вольфрамат і молібдат одержували у розчині із їх полімерних пара-солей амонію додаванням розчину 25 % амоніаку до рН ~8; Su_2O одержували в лабораторії за стандартною методикою із купрум(II) сульфату, додаючи розчин глюкози і лугу. Для синтезу подвійних вольфраматів і молібдатів купруму(I) і R^{3+} – Se, Pr, Tb використовували не їх оксиди, а одержані в лабораторних умовах середні солі складу $R_2(EO_4)_3$.

Осадження подвійних вольфраматів і молібдатів з вмістом амонію, аргентума і талію здійснювали за відомими методиками [8].

Синтез такого типу сполук з купрумом проводили в вакуумі або в запаяних пірексових або кварцевих ампулах, із яких перед герметизацією відкачували повітря, щоб запобігти окисненню (Cu^+ до Cu^{2+} ; для речовин з молібдат-іоном температура – 450–500°C, тривалість синтезу – 35 год, для речовин з вольфрамат-іоном температура – 650°C, тривалість синтезу – 20 год).

В процесі твердофазного синтезу $Cu^{1+}R^{3+}$ ($E^{6+}O_4$)₂, E – W, Mo, реакційні суміші гомогенізували не менше двох разів, процес одержання даних сполук проводили також в атмосфері гелію.

Сполуки $MR(EO_4)_2 \cdot x H_2O$, одержані із водних розчинів, як і $NH_4Sc(MoO_4)_2$, аналізували на вміст тривалентного металу, відділяючи оксалат (у випадку РЗЕ та ітрію) або гідроксид (у випадку індію або скандію) з наступним прожарюванням до оксиду або трилінометрично, вольфрам визначено осадженням вольфраматної кислоти, молібден – його оксихінолінату, аргентум – роданідним методом у присутності Fe^{3+} , талій – методом полуменевої спектроскопії, нітроген у подвійних вольфраматів РЗЕ та амонію визначали методом К'ельдаля.

Термічні властивості одержаних подвійних вольфраматів і молібдатів однозарядних іонів і тривалентних металів досліджували на дериватографі системи Паулік, Паулік, Ердей, зі швидкістю нагрівання 0,167 град/с (наважки – $(0,1-0,5) \times 10^{-3}$ кг, тиглі платинові та корундові, точність вимірів температури $\pm 10^\circ C$ для попередніх дослідів і $\pm 5^\circ C$ для систематичних визначень). Інтегральну термопару Pt/Pt-Rh калібрували за температурними плавлення стандартних реперних речовин, холодні спаї термопар знаходились при $0^\circ C$. Значення температур плавлення і поліморфних перетворень визначали за початком термоефектів (лише в окремих випадках за їх максимумом або мінімумом).

Ідентифікацію зневоднених сполук або одержаних твердофазним способом (як і їх поліморфних модифікацій) здійснювали методом рентгенофазного аналізу (РФА), (мідне випромінювання, установки ДРОН УМ1 і ДРОН-2, точність визначення параметрів $\pm(0,005-0,02) \text{ \AA}$); поліморфізм і фазові переходи $MR(EO_4)_2$, M – Ag, Ti, досліджено П.В. Клевцовим методом високотемпературної дифрактометрії (ВТД, апарат ДРОН-0,5 з приставкою КРВ-1200) [8, 9].

ІЧ-спектри реєстрували на спектрографах UR-10 і UR-20 (готували таблетки з вмістом досліджуваних речовин в KBr), а віднесення частот валентних коливань тетраедра EO_4 або октаедра EO_6 виконували згідно [10].

Для об'єднання всіх відомих подвійних вольфраматів і молібдатів одновалентних катіонів і тривалентних металів у єдину систему використано розраховану Д.С. Каянкою стандартну мольну теплоту їх утворення – ΔH_{298}° за його ж напівемпіричним методом [11, 12].

Результати та їх обговорення. Як видно із наведеного короткого огляду, подвійні вольфраматів і молібдати лужних і тривалентних металів досліджені досить повно ще до 1990 р., тоді як аналогічні за складом сполуки з вмістом аргентуму, талію і вольфрамат-іоном, уперше одержані В. Максіним в лабораторії професора А. Голуба, вивчаються і в наш час. Про можливість одержання подвійних молібдатів і вольфраматів, купрума (I)

і тривалентних металів заявлено О. Перепелицею в 1974 р. [13], пізніше це було підтверджено ним експериментально в тій самій лабораторії.

Комплексне застосування методів хімічного аналізу, термогравиметрії, РФА, ІЧ-спектроскопії, а також напівемпіричного методу розрахунку стандартної мольної теплоти утворення – ΔH_{298}° одержаних сполук забезпечило можливість виявити структурні типи сполук, побудувати діаграми областей їх існування, встановити закономірності зміни одних структур на інші, і, як наслідок, оцінити перспективи практичного застосування одержаних сполук.

Подвійні вольфрамати амонію з РЗЕ та скандієм описані в [14], через наявність у їх складі катіона амонію сполуки термічно нестійкі.

Методом РФА та ІЧ-спектроскопії для цих сполук ідентифіковано три структурні типи: моноклінно спотвореного шеєліту з R–La–Sm, моноклінного β -KY(WO₄)₂ для сполук з R–Gd–Lu, Y, гексагонального KSc(WO₄)₂ для амоній-скандієвого подвійного вольфраму (рис. 1, а).

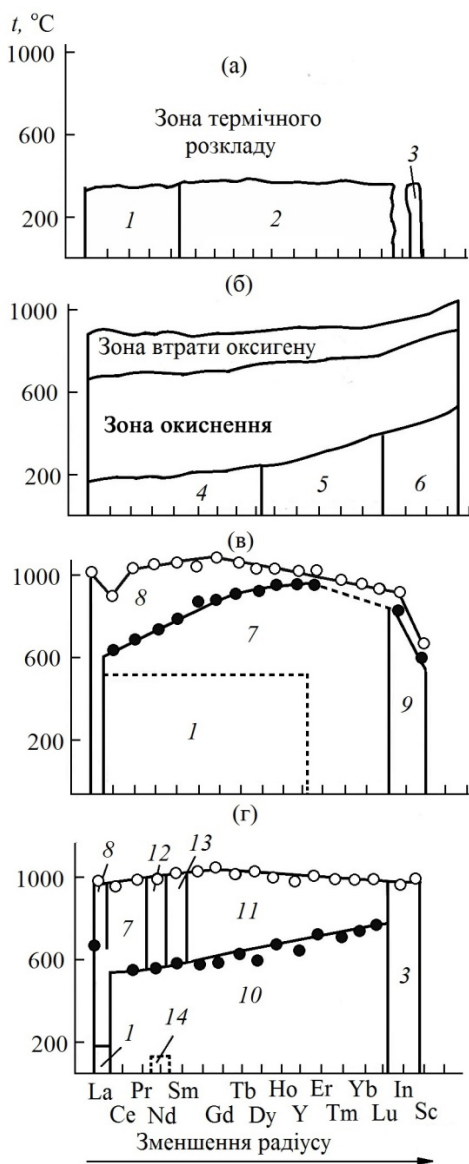


Рис. 1. Діаграми областей існування структурних типів сполук $MR(WO_4)_2$, $M(I) - NH_4$ (а) [12]; Cu (б), Ag (в) і Tl (г) [16]:

- 1 – тип моноклін-спотворений $CaWO_4$, 2 – β -KY(WO₄)₂,
- 3 – KSc(WO₄)₂, 4 – α -LiPr(WO₄)₂, 5 – β -Li Yb(WO₄)₂,
- 6 – LiFe(WO₄)₂, 7 – α -KNd(WO₄)₂, 8 – CaWO₄, 9 – NaFe(WO₄)₂,
- 10 – α -KY(WO₄)₂, 11 – β '-KY(WO₄)₂, 12 – KY(MoO₄)₂,
- 13 і 14 – нові структурні типи, які утворюються при охолодженні розплаву

Подвійні вольфрамати аргентума і тривалентних металів (РЗЕ, індію та скандію) одержано із водних розчинів і твердофазним методом, з бісмутом – тільки твердофазним методом спіканням стехіометричної суміші вихідних середніх вольфраматів спочатку при 600°C протягом 25 год і потім при 670°C протягом 50 год. Виділені із водного розчину сполуки містили до 5 моль води, крім сполуки зі скандієм, де води було 4 моль.

При нагріванні до 200°C сполуки втрачають воду і при 480°C починають переходити із рентгеноаморфного стану в кристалічний. Плавляться всі $AgR(WO_4)_2$ з РЗЕ при 980–1175°C, $AgBi(WO_4)_2$ – 780°C [15], $AgR(WO_4)_2$, R–In – при 930°C, R–Sc – при 695°C [7].

Низькотемпературні модифікації $AgR(WO_4)_2$, R–La–Lu, Y, Sc, одержані обезводненням їх осадів, виділених із розчинів, при 500°C протягом 25 год.

РФА встановлено, що всі сполуки, крім R–La, Bi, є поліморфними. Для $AgR(WO_4)_2$ виявлено тільки один структурний тип шеєліту, який є високотемпературною модифікацією у сполук з R–Ce–Lu, Y (рис. 1в), низькотемпературні модифікації з цими ж тривалентними металами належать до структурного типу α -KNd(WO₄)₂ моноклінної сингонії. Температура фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення закономірно зростає від ~700°C у сполуки з церієм до 1050°C для сполуки з ербієм. Охолодження високотемпературних β - $AgR(WO_4)_2$, R–Ce–Ho, Y, приводить до утворення β '-модифікації зі структурою спотвореного шеєліту [15]. Для $AgIn(WO_4)_2$ виявлено поліморфне перетворення при 890°C, для $AgSc(WO_4)_2$ – при 660°C. Низькомолекулярні модифікації обох сполук мають вольфрамітоподібну структуру типу NaFe(WO₄)₂.

Подвійні вольфрамати РЗЕ, індію, скандію, галію, хрому, бісму і купрума (I), одержані за відомою методикою, при нагріванні на повітрі починають окиснюватись при ~ 200°C, а до 700°C цей процес повністю закінчується, збільшення температури вище ~700°C викликає зворотний ефект – приєднання кисень починає відщеплюватись, а при температурі >900°C цей процес протікає досить інтенсивно.

Для $CuR(WO_4)_2$ встановлено три структурні типи: тип триклінного α -LiPr(WO₄)₂ з R–La–Dy (речовини цегристо-червоного кольору), тип моноклінного вольфрамітоподібного β -LiYb(WO₄)₂ з R–Ho–Lu, Y (речовини чорного кольору) і структурний тип вольфрамітоподібного моноклінного LiFe(WO₄)₂ з R–In, Sc, Ga, Cr (речовини чорного кольору), (рис. 1, б).

Подвійні вольфрамати талію і тризарядних металів одержані осадженням із водних розчинів (крім сполуки з бісмутом) у вигляді гідратованих осадів $TlR(WO_4)_2 \cdot 4H_2O$, зневоднюються при нагріванні до 180°C. Кристалізація безводних сполук відбувається при 430–480°C, а фазовий перехід проявляється екзо ефектом для всіх сполук з R–Lu на кривих ДТА: від 530°C (для сполуки з празеодимом) і до 745°C (для сполуки з ітербієм). Плавляться $TlR(WO_4)_2$ в інтервалі 915–1015°C: при 940 – з La, 920 – з Ce, 1015 – з Gd, 930 – з Lu, 915 – з In, 940°C – зі Sc [16].

Для $TlR(WO_4)_2$ методами РФА та ІЧ-спектроскопії (цей метод використовували і для однотипних сполук амонію, аргентума і купрума) ідентифіковані структурні типи:

α -KNd(WO₄)₂ для α -модифікації сполуки з лантаном; всі α -модифікації $TlR(WO_4)_2$ з R–Ce–Lu, Y і $TlBi(WO_4)_2$ представлені одним структурним типом α -KY(WO₄)₂; β -TlNd(WO₄)₂ має структуру KY(WO₄)₂; структурний тип β '-KY(WO₄)₂ знайдений для всіх β '-модифікацій сполук з R–Eu–Lu. $TlR(WO_4)_2$, R–In, Sc, належать до структурного типу гексагонального KSc(WO₄)₂ (рис. 1, г).

У табл. 1 наведені рентгенографічні характеристики одержаних $MR(WO_4)_2$, з якої, як і з рис. 1, видно, що

серед сполук з амонієм, купрумом (I), аргентумом і талієм структурний тип спотвореного шееліту зустрічається в амонієвих і аргентумовмісних сполуках, а також у талій-лантановим подвійному вольфраматі. До структурного типу гексагонального KSc(WO₄)₂ належить NH₄Sc(WO₄)₂ і TlR(WO₄)₂, R–In, Sc; структурний тип α-KNd(WO₄)₂ виявлений для α-модифікації AgR(WO₄)₂, R–Ce–Lu, Y, α-TlLa(WO₄)₂ і β-TlR(WO₄)₂, R–Ce, Pr. Інші структурні типи існують тільки в рядах сполук з одним і

тим самим однозарядним катіоном: тип β-KY(WO₄)₂ – в сполуках з амонієм; типи α-LiPr(WO₄)₂, β-CuNd(WO₄)₂, β-LiYb(WO₄)₂ і LiFe(WO₄)₂ – у сполуках з купрумом; тип NaFe(WO₄)₂ – у сполуках з аргентумом при R–In, Sc; тип α-KY(WO₄)₂ – у низькотемпературних модифікаціях сполук з талієм при R–Ce, La, Y. Крім названих раніше вже відомих типів, для β-TISm(WO₄)₂ і β'-TlNd(WO₄)₂ виявлено нові структурні типи.

Таблиця 1

Рентгенографічні характеристики представників структурних типів MR(WO₄)₂ (M – Cu, Ag, Tl; R – La, Y, In, Sc, Bi) [16]

Модифікації і формула сполуки	Структурний тип, пр. гр.	Параметри елементарної ґратки				Z	ρ, кг/м ³
		a, Å	b, Å	c, Å	кут спотворення		
α-CuNd(WO ₄) ₂	α-LiPr(WO ₄) ₂ , C ¹ –P1	7,46	7,99	7,20	α = 115°00' β = 116°09' γ = 56°51'	2	7,24
β-CuNd(WO ₄) ₂	Новий, P1	6,133	6,076	5,019	α = 111°59' β = 93,24° γ = 111°2'	1	–
α-CuY(WO ₄) ₂	β- LiYb(WO ₄) ₂ , C ⁴ –P2/n ^{2h}	10,06	5,81	5,02	β = 94°10'	2	7,39
β-CuY(WO ₄) ₂	β-CuY(WO ₄) ₂ , P1	5,939	6,042	5,025	α = 112,3° β = 92,84° γ = 111,77°	1	–
CuIn(WO ₄) ₂	LiFe(WO ₄) ₂ , C2/c	9,67	11,65	4,989	β = 90,9°	4	9,51
α-AgNd(WO ₄) ₂	α- KNd(WO ₄) ₂ , 12/c	8,08	10,85	7,29	β = 98,2°	–	7,78
β-AgNd(WO ₄) ₂	CaWO ₄ , 14 ₁ /a	5,321	–	11,58	–	2	7,60
β'-AgSm(WO ₄) ₂	–	5,294	11,55	5,278	β = 90,2°	2	7,885
AgIn(WO ₄) ₂	NaIn(WO ₄) ₂ , P2/c	10,44	5,87	5,07	β = 90(1)°	2	7,68
α-TlLa(WO ₄) ₂	α- KNd(WO ₄) ₂ , 12/c	8,45	10,99	7,64	β = 100°27'	4	8,04
β-TlLa(WO ₄) ₂	CaWO ₄ , 14 ₁ /d	5,46	–	12,29	–	2	7,63
α-TlNd(WO ₄) ₂	α- KY(WO ₄) ₂ , 12/c	8,24	10,65	7,64	β = 94°14'	4	8,41
β-TlY(WO ₄) ₂	β'- KY(WO ₄) ₂ , P2/c	17,89	10,35	7,78	β = 94°47'	8	7,33
TlBi(WO ₄) ₂	α- KY(WO ₄) ₂ , 12/c	8,25	10,61	7,61	β = 93,8°	4	9,11

Деякі структурні типи, виявлені в MR(WO₄)₂ раніше, були ідентифіковані в аналогічних за складом подвійних молібдатах: тип NaFe(WO₄)₂ (те саме, що і NaIn(WO₄)₂) – для CuR(WO₄)₂, R–Tm–Lu, і α-AgFe(WO₄)₂; тип LiFe(WO₄)₂ – в CuIn(WO₄)₂; тип CaWO₄ – в AgLa(WO₄)₂ і β-AgR(WO₄)₂, R–Ce–Lu, Y, Bi; тип KY(WO₄)₂ – в α-TlR(WO₄)₂ при R–Ce–Tb і для NH₄La(WO₄)₂, а також деяких інших.

Подвійні молібдати амонію та РЗЕ або скандію одержані із водних розчинів. Сполука із вмістом скандію виявилась безводною, лантану – мала склад NH₄La(MoO₄)₂·H₂O, а сполуки лантаноїдів Ce–Lu і Y виділені у вигляді дигідратів. Хімічний аналіз сполук на вміст скандію, РЗЕ та молібдену підтвердив їх відповідність хімічній формулі.

Дериватограми NH₄R(MoO₄)₂·H₂O, де n=1;2: R – РЗЕ, розділяються на три групи: для лантану (перша), для лантаноїдів від церію до ербію та ітрію (друга) і для тулію, ітербію і лютецію (третя). У сполуках перших двох груп вода відщеплюється в інтервалі 60–(170–200)°С. Термоліз сполуки з лантаном розпочинається при 320°С і супроводжується двома екзотермічними ефектами при 415 і 470°С. Початок термічного розкладу сполук від празеодима до ербію і з ітрієм відповідає – 350°С, а окиснення – 470–490°С. В сполуках з лантаноїдами від тулію (III) до лютецію (III) відщеплення продуктів розкладу катіона амонію протікає у дві стадії: при 205–260 і 430–470°С. Безводний NH₄Sc(MoO₄)₂ розкладається при 350–400°С.

Аналіз ІЧ-спектрів NH₄R(MoO₄)₂ був виконаний порівняно з однотипними сполуками калію. Для NH₄La(MoO₄)₂ встановлено тип ромбічного KY(MoO₄)₂, сполуки NH₄R(MoO₄)₂, найімовірніше, ізоструктурні α-TlEr(MoO₄)₂ зі структурою моноклінно-спотвореного калій-ітрієвого молібдату.

ІЧ-спектр NH₄Sc(MoO₄)₂ ідентичний KR(MoO₄)₂, R–Al, Sc, Fe. РФА підтвердив дані ІЧ-спектроскопії (рис. 2 г).

Зокрема, NH₄La(MoO₄)₂ ізоструктурний KY(MoO₄)₂, пр.гр. Pbcn, a = 19,00; b = 8,28, c = 5,22 Å, d_x = 3,83 кг·м⁻³; NH₄Sc(MoO₄)₂ ізоструктурний KAl(MoO₄)₂, пр.гр. P3m1; a = 5,78; c = 5,58 Å; d_x = 2,50 кг·м⁻³.

Подвійні молібдати аргентума і тривалентних металів. Сполуки з РЗЕ, скандієм, індієм одержані осадженням із водних розчинів і твердофазними реакціями, а сполуки з бісмутом, ферумом (III) і хромом – тільки твердофазним способом.

РФА і термогравіметрія не виявили поліморфізму у сполуках з РЗЕ, бісмутом і хромом, тоді як сполуки з ферумом (III) та індієм – поліморфні – їх α-модифікації зворотно переходять в β-модифікації при 600 і 510°С відповідно. Плавляться всі AgR(MoO₄)₂ інконгруентно, внаслідок чого утворюється жовтий осад молібдату металу (III) і темно-коричневий розплав молібдата аргентума (I). Температури плавлення лежать у межах 1005–1110°С для всіх лантаноїдів, крім лютецію, а також для ітрію. Сполука з лютецієм плавиться при 970°С, бісмутом – при 850, хромом або індієм – при 650, ферумом (III) – при 550, зі скандієм – розкладається у твердій фазі при 530°С.

За даними ІЧ-спектроскопії сполуки з лантаном–лютецієм і бісмутом дають смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням тетраедра MoO₄. ІЧ-спектр α-AgFe(MoO₄)₂ вказує на октаедричну координацію молібдена (VI) в MoO₆, ІЧ-спектр α-AgIn(MoO₄)₂ має смуги поглинання характерні як для тетраедра MoO₄, так і для октаедра MoO₆. Отже, ця сполука займає проміжне положення між сполуками з різним оточенням молібдену атомами кисню. Для AgR(MoO₄)₂ методом РФА встановлено п'ять структурних типів: CaWO₄ – для сполук з R–La, Lu, Y, Bi; Na₂Zr(WO₄)₃ – для α-AgIn(MoO₄)₂; NaIn(MoO₄)₂ – для сполуки зі скандієм і β-AgIn(MoO₄)₂; NaFe(WO₄)₂ – для β-AgFe(MoO₄)₂ і сполуки з хромом (рис. 2 б).

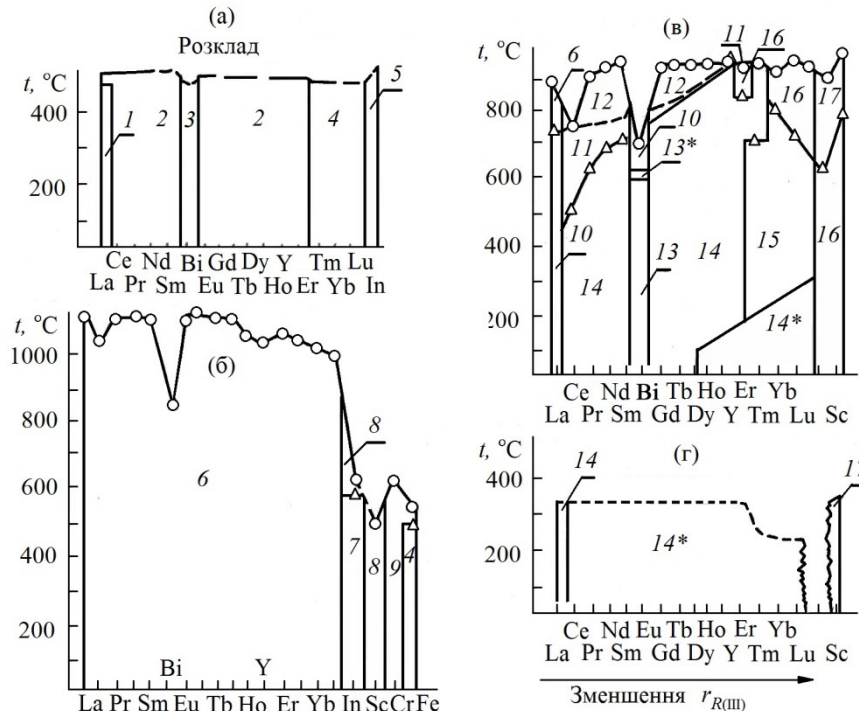


Рис. 2. Діаграми поширення структурних типів сполук $MR(MoO_4)_2$, $M(I) - Cu$ (а), Ag (б), Tl (в) і NH_4 (г) [17]; t – температура ($^{\circ}C$):

- 1 – α -LiLa(MoO_4)₂; 2 – β -CuLa(MoO_4)₂; 3 – LiBi(MoO_4)₂; 4 – NaIn(WO_4)₂; 5 – LiFe(WO_4)₂; 6 – CaWO₄;
- 7 – Na₂Zr(WO_4)₃; 8 – NaIn(MoO_4)₂; 9 – NaFe(MoO_4)₂; 10 – спотворений CaWO₄; 11 – γ -RbPr(MoO_4)₂; 12 – δ -RbPr(MoO_4)₂;
- 13 – RbBi(MoO_4)₂; 13* – α -KSm(MoO_4)₂; 14 – KY(MoO_4)₂; 14* – монокл.-спотворений KY(MoO_4)₂;
- 15 – монокл.-спотворений CsPr(MoO_4)₂; 16 – KIn(MoO_4)₂; 17 – KAl(MoO_4)₂

Подвійні молібдати купрума (I) з РЗЕ, бісмутом та індієм. У ряду цих сполук за даними термогравіметрії термічно найменш стійкий CuBi(MoO_4)₂, який на повітрі легко окиснюється, а продукти розкладу плавляться при 510–550 $^{\circ}C$. Термічно найстійкіша сполука з індієм, яка після окиснення на повітрі утворює продукти, що плавляться при 570 $^{\circ}C$.

Для CuR(MoO_4)₂ відомо п'ять структурних типів (рис. 2а): α -CuLa(MoO_4)₂ (червоно-помаранчевий); β -CuLa(MoO_4)₂ і сполуки з лантаноїдами від церію до ербію, а також ітрію (жовто-зелені); CuBi(MoO_4)₂ – чорний; сполуки при R – Tm, Yb, Lu з вольфрамітоподібною структурою типу NaIn(WO_4)₂; і сполука з індієм (чорного кольору) зі структурою LiFe(WO_4)₂.

ІЧ-спектр α -CuLa(MoO_4)₂ вказує на структурну нерівноцінність тетраєдрів MoO_4 . ІЧ-спектри β -CuLa(MoO_4)₂ і CuR(MoO_4)₂, R – Ce – Er, Y, складніші, ніж α -CuLa(MoO_4)₂, що пов'язано з просторовою деформацією зв'язку Mo–O в тетраєдрах MoO_4 у міру зменшення радіуса іона РЗЕ.

ІЧ-спектр сполук з Tm–Lu за формою смуг поглинання і їх інтенсивністю в області валентних коливань зв'язків Mo–O найближчі до ІЧ-спектрів NaIn(WO_4)₂, α -AgFe(MoO_4)₂ і NaFe(MoO_4)₂. Смуги коливань в області 660–590 cm^{-1} служать підтвердженням октаєдричної конфігурації молібдену.

В ІЧ-спектрі CuIn(MoO_4)₂ замість широкої смуги при 590 cm^{-1} (для CuR(MoO_4)₂, R – Tm–Lu) спостерігаються дві вузькі інтенсивні смуги при 555 і 515 cm^{-1} і плече при 585 cm^{-1} , а замість смуги при 660 cm^{-1} (середньої інтенсивності) – інтенсивне поглинання при 690 cm^{-1} і плече при 640 cm^{-1} . Крім цього, з'являється нова інтенсивна смуга при 755 cm^{-1} . Це вказує на виникнення нової структури, що пов'язано з природою і розміром катіона $r_{Lu^{3+}}=0,977$ і $r_{In^{3+}}=0,923$ Å.

РФА та ІЧ-спектроскопія показують, що α -CuLa(MoO_4)₂ має структуру типу α -LiLa(MoO_4)₂; β -CuLa(MoO_4)₂ і CuR(MoO_4)₂, R – Ce – Er, Y, – структуру, яка є похідною від

α -LiLa(MoO_4)₂; структура CuBi(MoO_4)₂ – шеелітоподібна; структура CuR(MoO_4)₂, R – Tm–Lu, In, – вольфрамітоподібна, для сполук з цими РЗЕ – тип NaIn(WO_4)₂, а для сполуки з індієм – тип LiFe(WO_4)₂.

Подвійні молібдати талію і тривалентних металів.

Сполуки цього складу виділені із водних розчинів з РЗЕ, скандієм та індієм; TlBi(MoO_4)₂ одержаний твердофазним способом. Так само готували TlR(MoO_4)₂ для спеціальної мети (одержання люмінофорів або виділення окремої поліморфної модифікації). Після встановлення стехіометричного складу сполук за даними хімічного аналізу на вміст РЗЕ, молібдену і талію, їх досліджували фізико-хімічними методами.

Термогравіметрично встановлено, що повітряно-сухі TlR(MoO_4)₂·nH₂O, n=1–3, втрачають воду до 300 $^{\circ}C$. У багатьох сполуках на кривих ДТА фіксують розмиті екзоэффекти при 230–340 $^{\circ}C$, які відповідають поліморфному перетворенню із структури моноклінно-спотвореного в структуру ромбічного калій-ітрієвого молібдата (для сполук з диспрозієм, гольмієм, ітрієм) або в структуру моноклінно-спотвореного цезій-празеодимового молібдату (для сполук з ербієм, тулієм, лютецієм). Ендо-термічні ефекти або перегини на кривих ДТА при 500–800 $^{\circ}C$, які спостерігаються для сполук зі всіма лантаноїдами, ітрієм, бісмутом і скандієм, зв'язані зі зворотними поліморфними перетвореннями.

Сполуки типу TlR(MoO_4)₂, R – La, Pr – Lu, Y, плавляться інконгруентно при 870–925 $^{\circ}C$. TlCe(MoO_4)₂ плавиться при 740 $^{\circ}C$ (очевидно, що тут впливає домішка Ce⁴⁺), TlBi(MoO_4)₂ – при 625, TlIn(MoO_4)₂ – при 860, TlSc(MoO_4)₂ – при 960 $^{\circ}C$. Тривала витримка розплавлених сполук, як і їх нагрівання до 1000 $^{\circ}C$, приводить до часткового окиснення Tl(I) до Tl(III) (Увага: талій – високоотоксична речовина І-класу небезпеки!). Для типових представників стабільних модифікацій TlR(MoO_4)₂ одержано ІЧ-спектри, які підтвердили ідентифікацію структурних типів

методом РФА. У сполуках $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$ РФА ідентифіковано одинадцять структурних типів (рис. 2в, табл. 2), серед яких найпоширенішими виявились типи ромбічного калій-ітрієвого, псевдотетрагонального рубідій-празеодимового, моноклінно-спотворених калій-ітрієвого і цезій-празеодимового подвійних молібдатів.

На рис. 2 наведено діаграми областей існування структурних типів сполук $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$, M-NH_4 , Ag , Cu , Ti , R – тривалентний метал. Найпоширеніші серед них три структурних типи сполук: шееліт CaWO_4 для $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$, R-PzE , Y, Bi , і $\text{TlLa}(\text{MoO}_4)_2$; тип $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ для α -

$\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, R(III)-Ce-Tb , β - $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, R-Dy , Ho , Y , і $\text{NH}_4 \text{La}(\text{MoO}_4)_2$; тип моноклінно-спотвореного $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, тобто α - $\text{TlEr}(\text{MoO}_4)_2$ для $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ R -лантаноїди, крім лантана, і α - $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R} - \text{Dy-Lu, Y}$ (табл. 2). Із рис. 2 помітно, що межі структурних типів $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ зазвичай розташовані між лантаном і церієм; ербієм і тулієм; лютецієм та індієм; в $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ розмежування областей структурних типів інше, і тільки для сполук з лютецієм та індієм подвійні вольфрамати і молібдати мають однакову межу.

Таблиця 2

Рентгенографічні характеристики представників структурних типів $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{M} - \text{Cu, Ag, Ti; R} - \text{тривалентний метал [17]}$

Модифікації і формула сполуку	Структурний тип	Параметри елементарної ґратки			Кут спотворення (град)	d_x (кг·м ⁻³)
		a	b	c		
		Å				
α - $\text{TlLa}(\text{MoO}_4)_2$	Спотворений CaWO_4	5,46	5,43	12,45	$\alpha=90,3$	5,98
β - $\text{TlLa}(\text{MoO}_4)_2$	CaWO_4	5,45	–	12,42	–	5,99
α - $\text{TlCe}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	18,36	8,32	5,21	–	5,57
α - $\text{TlSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$	14,82	8,72	5,84	–	4,98
β - $\text{TlPr}(\text{MoO}_4)_2$	γ - $\text{RbPr}(\text{MoO}_4)_2$	6,35	–	9,52	–	5,84
α - $\text{TlYb}(\text{MoO}_4)_2$	α - $\text{TlEr}(\text{MoO}_4)_2$	18,37	10,00	7,73	$\alpha=95,0$	6,57
β - $\text{TlYb}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$	9,26	5,02	7,81	$\alpha=94,0$	6,45
α - $\text{TlBi}(\text{MoO}_4)_2$	α - $\text{RbBi}(\text{MoO}_4)_2$	11,70	11,93	5,26	$\alpha=92,5$	6,67
β - $\text{TlBi}(\text{MoO}_4)_2$	α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$	17,19	24,04	5,29	$\alpha=91,3$	6,71
α - $\text{CuLa}(\text{MoO}_4)_2$	α - $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$	10,16	10,00	13,65	–	4,87
β - $\text{CuLa}(\text{MoO}_4)_2$	Власний	10,42	8,54	15,06	–	5,00
$\text{CuTm}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$	10,11	5,76	4,89	$\alpha=90$	6,40
$\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$	9,54	11,52	5,04	$\alpha=91,6$	–
$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	CaWO_4	5,35	–	11,73	–	6,56
α - $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$	4,998	–	36,725	–	5,91
β - $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$	7,16	7,14	14,76	$\alpha=92,1$ $\beta=87,9$ $\gamma=82,7$	4,89
β - $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$	9,87	5,25	13,68	$\alpha=90,0$	4,55

Примітка: γ -модифікації $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R(III)} - \text{Ce-Dy}$, і β - $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R(III)} - \text{Sc, In}$, не ідентифіковані, оскільки вони виявились такими, що важко загартовуються.

Існування спільних структурних типів у подвійних вольфраматів і молібдатів однозарядних катіонів і тривалентних металів пояснюється досить близькими значеннями радіусів молібдена і вольфрама (за Шенноном і Превіттом для $\text{Mo}^{6+} - 0,42 \text{ \AA}$, для $\text{W}^{6+} - 0,41 \text{ \AA}$). У цьому випадку більша поляризованість W^{6+} порівняно з Mo^{6+} має менший вплив на формування типу структури, ніж розмірний фактор. Коли однотипні за хімічним складом подвійні вольфрамати $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ і подвійні молібдати $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$, у яких M^{1+} і R^{3+} одні і ті самі, мають різні структури, то вирішальний вплив має поляризаційна здатність іона W^{6+} .

З метою об'єднання $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$, M-NH_4 , Ag , Cu, Ti, R – тривалентний метал, E-W, Mo , і раніше описаних однотипних сполук лужних металів в єдину систему виконано розрахунок значень їх стандартних мольних теплот утворення ΔH^{298} і побудовані діаграми залежності цієї характеристики для 300 сполук від розмірного фактору $r_{\text{M}}/r_{\text{R}^{3+}}$ [12].

Представлені в роботі [12] діаграми показують величину області поширення структурних типів для різних за складом сполук, межі областей споріднених структурних типів, а також вказують на типи структур, найімовірніших для маловивчених або невідомих сполук. Діаграми забезпечують можливість прогнозувати ізоморфні заміщення іонів у подвійних вольфраматах і молібдатах складу $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$ у процесі одержання лазерних матеріалів і кольорових люмінофорів, каталізаторів, напівпровідників, сегнето- і п'єзоелектриків, а також інших необхідних неорганічних матеріалів.

Висновки. Із водних розчинів і твердофазним способом одержано більше 120 сполук складу $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$,

де M-NH_4 , Ag, Cu, Ti, R – тривалентний метал, $\text{E} - \text{Mo, W}$, за винятком окремих сполук амонію і купрума.

Сполуки досліджено методами хімічного аналізу (у випадку їх осадження із водних розчинів), термогравіметрії, РФА та ІЧ-спектроскопії.

Визначено температурні інтервали існування поліморфних модифікацій, типи їх структур, побудовано діаграми областей існування структурних типів сполук $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$, встановлено закономірності впливу співвідношення величин радіусів одно- і тривалентного металів на формування структури. Створено базу даних для цілеспрямованого процесу одержання матеріалів на основі вивчених сполук.

Список використаних джерел

- Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // Журн. структ. химии, 1977. – Т. 18(3). – С. 421–437.
Klevtsov P.V., Klevtsova R.F., J. Struct. Chem., 1977, 18(3), 421–437. (In Russian).
- Трунов В.К. Кристаллография и свойства двойных молибдатов вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
Trunov V.K., Yefremov V.A., Velikodnyy U.A. Crystallography and properties of double molybdates and tungstates. Leningrad: Nauka, 1986, 173 p. (In Russian).
- Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты. Вольфраматы / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов и др. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
Yevdokimov A.A., Yefremov V.A., Trunov V.K. et al. Compounds of rare earth elements. Molybdates, tungstates. Moscow: Nauka, 1991, 267 p. (In Russian).
- Мохосоев М.В. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп / М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. – М.: Наука, 1990. – 225 с.
Mohosoyev M.V., Bazarova Zh.G. Complicated oxides of Molybdenum and Tungsten with elements of I-IV groups. Moscow: Nauka, 1990, 225 p. (In Russian).

5. Зайцев Б.Е., Захарикова Е.И., Иванов-Эмин Б.Н., Черенкова Г.И. // Журн. неорг. химии, 1969. – Т. 14(6). – С. 1493–1496.
 Zaytsev B.Ye., Zaharikova Ye.I., Ivanov-Emin B.N., Cherenkova G.I., J. Inorg. Chem., 1969, 14(6), 1493–1496. (In Russian).
 6. Shwing-Weill M.-S., Bull. Soc. chim. France, 1972, 5, 1754–1761.
 7. Сорокина О.В., Карпов В.Н., Джурицкий Б.Ф., Пашкова А.В. // Неорг. матер., 1976. – Т. 12. – С. 2202–2205.
 Sorokina O.V., Karpov V.N., Dzhurinskiy B.F., Pashkova A.V. Neorganicheskie materialy. 1976, 12, 2202–2205 (In Russian).
 8. Клевцов П.В., Перепелица А.П., Максин В.И. // Журн. неорг. химии, 1983. – Т. 28(11) – С. 2789–2792.
 Klevtsov P.V., Perepelitsa A.P., Maksin V.I. Zh. Neorg. Khim. 1983, 28(11), 2789–2792. (In Russian).
 9. Клевцов П.В., Солодовников С.Ф., Перепелица А.П., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография, 1984. – Т. 29(4). – С. 701–707.
 Klevtsov P.V., Solodovnikov S.N., Perepelitsa A.P., Klevtsova R.F. Sov. Phys. Crystallogr., 1984, 29(4), 701–707. (In Russian).
 10. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов / К.И. Петров, М.В. Полозникова, Х.Т. Шарипов, В.В. Фомичев. – Ташкент: ФАН, 1990. – 133 с.
 Petrov K.I., Poloznikova M.V., Sharipov H.T., Fomichyov V.V. Oscillatory spectra of molybdates and tungstates. Tashkent: FAN, 1990, 133 p. (In Russian).
 11. Каганюк Д.С. // Журн. неорг. химии, 1978. – Т. 28(8). – С. 2003–2006.
 Kaganyuk D.S. Zh. Neorg. Khim., 1978, 28(8), 2003–2006. (In Russian).
 12. Каганюк Д.С., Перепелица А.П. // Неорг. матер., 1984. – Т. 20(4). – С. 653–658.

Kaganyuk D.S. Perepelitsa A.P. Neorganicheskie materialy, 1984, 20(4), 653–658.
 13. Голуб А.М., Максин В.И., Перепелица А.П. // Тез. докл. II Всесоюзного совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. – Нальчик, 1974. – 124 с.
 Golub A.M., Maksin V.I., Perepelitsa A.P. Book of abstract of the II All-Union meeting on chemistry and technology of molybdenum and tungsten. Nalchik, 1974, 124. (In Russian).
 14. Максин В.И., Голуб А.М., Капшук А.А. // Журн. неорг. химии, 1977. – Т. 22(1). – С. 105–109.
 Maksin V.I., Golub A.M., Kapshuk A.A. Zh. Neorg. Khim., 1977, 22(1), 105–109. (In Russian).
 15. Клевцов П.В., Максин В.И., Клевцова Р.Ф., Голуб А.М. // Кристаллография, 1976. – Т. 21(4). – С. 759–766.
 Klevtsov P.V., Maksin V.I., Klevtsova P.F., Golub A.M. Kristallografiya, 1976, 21(4), 759–766. (In Russian).
 16. Клевцов П.В., Перепелица А.П. // Журн. неорг. химии, 2004. – Т. 49(6). – С. 1021–1025.
 Klevtsov P.V., Perepelitsa A.P. Zh. Neorg. Khim., 2004, 49(6), 1021–1025. (In Russian).
 17. Перепелица А.П. // Журн. прикл. химии, 1996. – Т. 69(8). – С. 1252–1259.
 Perepelitsa A.P. Zh. Prikl. Khim., 1996, 69(8), 1252–1259. (In Russian).

Надійшла до редколегії 17.10.18

А. Перепелица, д-р хим. наук, victanh111@ukr.net,
 Национальный университет пищевых технологий, Киев,
 В. Максин, д-р хим. наук, vimaksin@i.ua,
 Национальный университет биоресурсов и природопользования, Киев

СИСТЕМА ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ MR(EO₄)₂, M – NH₄, Ag, Cu, TI, R – ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ МЕТАЛЛ, E – Mo, W

Осаждением из водных растворов и твердофазным способом получено больше 120 двойных вольфраматов и молибдатов состава MR(EO₄)₂, M – NH₄, Ag, Cu, TI, R – VI (кроме соединения с NH₄⁺), La–Lu, Y, Sc (кроме соединения с Cu(I)); In (кроме соединения с аммонием и вольфрамом). Все соединения изучены методами химического анализа (в случае их осаждения из растворов), термogravиметрии, РФА и ИК-спектроскопии. Построены уточненные диаграммы областей существования структурных типов синтезированных соединений. Установлены закономерности формирования разных типов кристаллических структур полиморфных модификаций выделенных соединений в зависимости от соотношения радиусов одно- и трехвалентного металлов. Создано базу данных для получения материалов на основе исследованных соединений.

Ключевые слова: двойные вольфраматы и молибдаты аммония, серебра, меди(I), таллия и трехвалентных металлов, диаграммы структурных типов, перспектива применения.

A. Perepelitsa, Dr. Sci., victanh111@ukr.net
 National University of Food Technologies, Kyiv,
 V. Maksin, Dr. Sci., vimaksin@i.ua
 National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv

DOUBLE MOLYBDATES-TUNGSTATES SYSTEM MR(EO₄), WHERE M – NH₄, Ag, Cu, TI, R – TRIVALENT METAL, E – Mo, W

More than 120 double tungstates and molybdates of general formula MR(EO₄), where M – NH₄, Ag, Cu, TI; R – trivalent metals, E – W, Mo; R – Bi (excepting compounds contained NH₄), La – Lu, Y, Sc (excepting compounds contained Cu (I)), In (excepting compounds contained NH₄ and Tungsten) were isolated by co-precipitating from aqua solutions, or by solid-phase synthesis. All above mentioned compounds were studied by chemical analysis, thermogravimetry, X-ray and IR spectroscopy.

Different numbers structural types were discovered into rows double tungstates and molybdates of composition MR(EO₄)₂: NH₄R(WO₄)₂ – 3; NH₄R(MoO₄)₂ – 3; AgR(WO₄)₂ – 4; AgR(MoO₄)₂ – 5; CuR(WO₄)₂ – 3; CuR(MoO₄)₂ – 5; TlR(WO₄)₂ – 8; TlR(WO₄)₂ – 11.

Most wide among of its are sheyelite CaWO₄, types: of KY(MoO₄)₂, α-KNd(WO₄)₂, α-KY(WO₄)₂, of its structural-distorting modifications and structures similar for glazerit.

The calculation of meaning ΔH^o₂₉₈ MR(EO₄)₂, M – alkali metals, NH₄, Cu, Ag; E – Mo, W, R – M (II) by method of Kaganyuk D.S. was executed. Dependence ΔH^o₂₉₈ for 300 compounds from radii ratio of mono- and trivalent metals was presented in form of diagrams, it was provided possibility to unite all compounds in only system, where wide areas broadening of structural types were determined. This diagrams is showing boundaries of structural types, is foreseeing building of unknown like that compounds and is forecasting isomorphous substitution in double tungstates and molybdates of composition MR(EO₄)₂. It is necessary in processes of preparation of materials for lasers, colouring luminophores, catalyzers, semiconductors, segneto- and piezoelectrics and other materials.

It was designed the refined diagrams described regions of structural types of synthesized compounds existing. The formation regularities of different types of polymorphic modifications for crystal structures of the isolated compounds depending on the radii ratio of mono- and trivalent metals have been established. It was compiled a database for materials based on the studied compounds.

Keywords: double molybdates and tungstates of Ammonium, Silver, Copper(I), Thallium and trivalence metals, diagrams of structural types, perspectives of applied using.