

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 546.546.6.666.546.776;33

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ГИДРОМОЛИБДАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. Г. НЕРСИСЯН, Г. Г. БАБАЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 2001

Синтезированы и изучены свойства простых Ln-гидромолибдатов. В качестве основной методики исследования гидромолибдатных систем $\text{Ln}^{+3}\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$, где $\text{Ln}=\text{Er}$, применен метод остаточных концентраций И.В. Тананаева.

Синтез Er-гидромолибдата из водных растворов в системе $\text{ErCl}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$ осуществлен сливанием исходных водных растворов соли Na_2MoO_4 и ErCl_3 при 20°C . Простые гидромолибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ образованы при соотношении $\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 1:1,5$, ($\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 0,66$). Синтезирован $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Снята его рентгенограмма и показано, что она имеет моноклинную сингонию. Определены параметры элементарной ячейки $a=14,424$, $b=11,108$, $c=14,116$, $\beta=115,16^\circ$, $V=1621,3\text{\AA}^3$. Сняты ИК спектры и получены дериватограммы.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Благодаря высокой ионной и электронной проводимости, сегнетопьезо-свойствам, люминисцентным и каталитическим свойствам, молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют широкое применение в современной технике. Известны твердофазовые синтезы молибдатов РЗЭ при высоких температурах (1075°C), где в качестве исходных компонентов служила смесь оксидов РЗЭ и триоксида молибдена ($\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$) при разных соотношениях [1].

В этих же условиях при добавлении к исходной смеси ($\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$) КОН или NaOH получаются двойные молибдаты РЗЭ ($\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$) [2].

Известен также водно-солевой синтез двойных молибдатов РЗЭ ($\text{Me}^{\text{I}}\text{R}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_2$ ($\text{Me}=\text{Na}$, K , $\text{R}=\text{Ln}$, Er , Mo), где исходными компонентами служили 3М растворы соли РЗЭ (LnX_3 , $\text{X}=\text{Cl}^-$, NO_3^-) и молибдата щелочно-земельного элемента Me_2MoO_4 ($\text{Me}=\text{Na}$, K) [3].

Введение избытка Me_2MoO_4 способствует образованию двойного молибдата. Последний вариант синтеза считали менее надежным вследствие

гидролиза соли РЗЭ, а при определенном рН мог привести к синтезу полимолибдатов [4-5].

Данная работа является продолжением ранее проведенных исследований по жидкофазному синтезу простых молибдатов РЗЭ. Цель работы – синтезировать простые гидромлибдаты РЗЭ с использованием в качестве исходных компонентов 0,3 М растворы соли РЗЭ и Na_2MoO_4 . В качестве основной методики исследования гидромлибдатных систем $\text{Ln}^{3+} - \text{Me}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Me} - \text{Na}^+$) в работе был принят метод остаточных концентраций И.В. Тананаева.

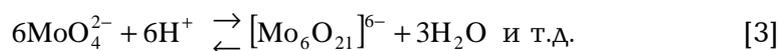
Синтез простых гидромлибдатов РЗЭ из водных растворов в системе $\text{LnX}_3 - \text{Me}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} - \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$, $\text{X} - \text{Cl}^-$, $\text{Me} - \text{Na}^+$) осуществляется сливанием исходных водных растворов соли $\text{Me}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnX}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 20°C. Простые гидромлибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ образуются при соотношении $\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 1:1,5$

$$\left(\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 0,66 \right).$$

Состав и количество образующихся соединений зависят в значительной степени от температуры, концентрации, рН растворов исходных компонентов и других факторов [1-5].

При рН (6,5 в водной фазе преобладают ионы $[\text{MoO}_4]^{2-}$, понижение рН вызывает образование полимерных соединений [4-5].

В щелочных растворах устойчивы простые молибдаты Me_2MoO_4 (Me-Na,K), содержащие только ионы MoO_4^{2-} , при понижении рН до 6,5-5,5 простые молибдаты находятся в равновесии с гексомолибдатами.



Водные растворы $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ теоретически могут подвергаться гидролизу, в результате которого может образоваться молибденовая кислота (H_2MoO_4) [3], которая может быть получена только при обработке концентрированных растворов простых молибдатов ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при температуре 60-90°C разбавлением раствором минеральных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) при рН 2-3. Она существует в двух модификациях – лимонно-желтая, плохо растворимая в воде, и растворимая голубовато-белая [3].

Исходя из литературных данных синтез простых гидромлибдатов РЗЭ нами осуществляется при рН > 6,5, вследствие чего в водной фазе преобладают $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -ионы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходные 0,3 М растворы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 18-20°C имели рН 8,5-7,5, чем обеспечивалась устойчивость $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -ионов. Во избежание

гидролиза исходных растворов солей РЗЭ ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) к исходному раствору $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавлялся 0,01Н раствор соляной кислоты. Состав растворов контролировался химическим анализом и уточнялась концентрация растворов. В LnCl_3 Ln^{3+} -ион определялся весовым методом, Mo^{VI} – комплексометрическим титрованием.

В данной работе методом кажущихся объемов осадков нами исследована система $\text{ErCl}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при мольном соотношении исходных компонентов.

$$n = \frac{\text{ErCl}_3}{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 0,1 - 1,4 \quad (0,33 \text{ M ErCl}_3, 0,31 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4).$$

В мензурки объемом 25 мл отбирали равное количество (10 мл) раствора молибдата натрия и прибавляли все возрастающее количество хлорида эрбия так, чтобы охватить область мольных отношений $n=0,1 \div 1,4$ с интервалом в 0,1. Наступление равновесия в системе устанавливали периодическим проведением химического анализа растворов контрольных проб. После установления равновесия фильтраты отделяли от твердых фаз и проводили химический анализ фильтрата.

На основании данных химического анализа равновесных и исходных растворов рассчитаны составы осадков для всех n [6]. Из расчетов следует, что в исследуемой системе, начиная с мольного отношения исходных компонентов, равного 0,66, образуется химическое соединение состава $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) – гидромolibдат эрбия (табл. 1).

Таблица 1

Данные химического анализа системы $\text{ErCl}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при $n=0,6; 0,66$ и $0,7$

n	MoO_3 , г/л		MoO_3 в осадке		Er^{3+} , г/л		Er^{3+} в осадке		Состав осадка $\text{Er}_T\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$
	в исходной смеси	в фильтрате	г/л	моль/л	в исходной смеси	в фильтрате	г/л	моль/л	
0,6	17,856	1,96	16,66	0,15	14,39	—	14,39	0,744	1:3,1
0,66	17,856	0,44	17,1	0,13	13,6831	—	13,6831	0,818	1:3,01
0,7	17,856	—	17,856	0,14	14,184	1,095	13,199	0,80	1:3,093

Анализ осадка

ИК спектр гидромolibдата эрбия

ИК спектр $\text{Er}(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) был получен на спектрофотометре «SPECORD 75 ИК» в области NaCl в интервале волновых чисел от 400-4000 cm^{-1} .

Образцы чистых компонентов готовились в виде пасты в вазелиновом масле.

ИК спектры молибдатов РЗЭ имеют полосы поглощения с корреляцией, вытекающей из тетраэдрического строения $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в области полос поглощения $630\text{-}650\text{ см}^{-1}$ [7-11].

Таблица 2

ИК спектры гидромolibдата эрбия

Соединение		$\nu, \text{см}^{-1}$
MoO_4^{2-}	лит. данные	950, 936, 875, 780, 365, 220
$\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	эксперимент	3450, 2600, 1680, 960, 910, 830, 716, 690

Спектры полос поглощения следующие: $3450\text{-}2600\text{ см}^{-1}$ валентные колебания соответствуют ассоциированным гидроксильным ионам (кристаллизационная вода); 1680 см^{-1} – деформационным колебаниям молекул воды; $960, 910, 830\text{ см}^{-1}$ – высокочастотным колебаниям аниона $[\text{MoO}_4]^{2-}$; $960 - 910\text{ см}^{-1}$ высокочастотное колебание $[\text{MoO}_4]^{2-}$ – колебаниям тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} ; $830, 716, 690\text{ см}^{-1}$ валентные колебания $\text{Mo} - \text{O}$ – колебаниям искаженного тетраэдрического аниона $[\text{MoO}_4]^{2-}$ типа фергюсита [7-11].

Дериватографический анализ

Дериватографический анализ воздушно-сухого образца осадка $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, включающий термогравиметрический (ТГА И ДТГ) и дифференциально-термический (ДТА) методы, осуществлен на дериватографе “ОД-103” при нагревании в интервале температур $25\text{-}1200$ (1380)°C со скоростью нагрева $15^\circ/\text{мин}$ (внутренний стандарт Al_2O_3 , навеска $\sim 0,15\text{-}0,182\text{ г}$) и при охлаждении – в режиме остывания печи. По данным термического анализа (ДГА-ДТА), процесс дегидратации соединений $\text{Er}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3(y\text{H}_2\text{O}))$ достаточно сложен. Хотя процесс потери H_2O образцом и протекает в одну стадию, но он достаточно продолжителен по времени и температуре.

Образец теряет воду ($\Delta m \sim 9,95\text{ масс}\%$), в интервале температур $60^\circ\text{-}423^\circ\text{C}$ (сопровождается эндо-эффектом на кривой ДТГ с максимумом при 200°C), что соответствует расчетной формуле $5\text{H}_2\text{O}$. По данным ДТА, при повышении температуры ($\sim 1000^\circ$) образец осадка плавится. Температура плавления образца равна 1065°C ($T_{\text{max}} = 1093^\circ\text{C}$). В режиме охлаждения на кривых ДТА дериватограмм отмечены экзо-эффекты, отвечающие процессу кристаллизации расплава в интервале температур $1093^\circ\text{-}1075^\circ\text{C}$. (Эксперименты и обработка данных выполнены в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова).

Рентгенофазовый анализ молибдата эрбия ($\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$)

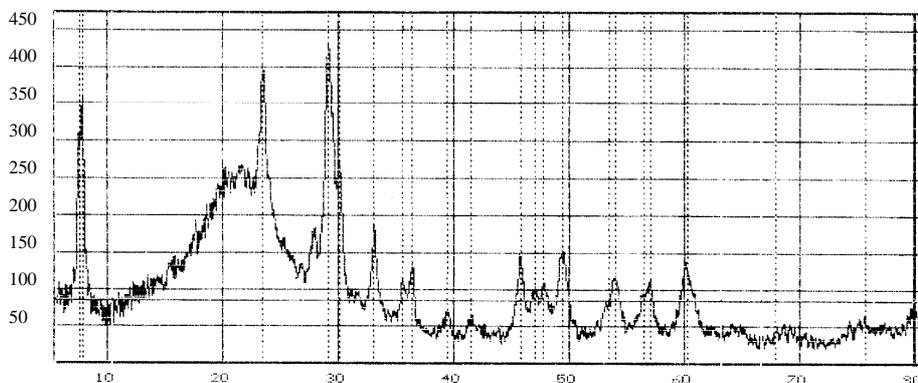
Идентификацию фаз в образце молибдата РЗЭ проводили на основе анализа дифракционной картины, полученной при исследовании образца методом порошка. Съемка проводилась в кварцевой кювете на модернизированной установке "URD-6" на Cu-K -излучении (никелевый фильтр) в режиме интегрального счета с определением межплоскостных расстояний на компьютере 486. Режим работы рентгеновской трубки: 35 кВ, 25 мА, щель анода 1,08 мм, щель приемника 0,36 мм, скорость съемки 1,8°/мин, скорость вращения образца 1 об/с, интервал 0,03° (рисунок).

Дифрактограммы образцов системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ не соответствуют имеющимся данным для $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (карточки 30-0534, 19-0448 и 20-0272). Следует отметить, что исходные продукты в образцах практически отсутствуют. (Работа выполнена на кафедре химии и физики высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова).

Проводилось индицирование рефлексов и обработка спектров порошкограммы образца по компьютерной программе "POWTOOL". Показано, что молибдат эрбия имеет моноклинную сингонию, параметры элементарной ячейки равны $a=11,424$, $b=11,108$, $c=14,116$, $\beta=115,16^\circ$, $V=1621,3 \text{ \AA}^3$.

Рентгенографическое исследование свидетельствует о том, что действительно был синтезирован молибдат эрбия, гидратированный молекулами воды.

Очевидно, что для определения полной структуры этого соединения, количества и местонахождения воды в кристаллической структуре (решетка) и расчета его кристаллографических характеристик необходимо привлечение монокристалльных данных.



#	Угол (2θ)	Интенсивность (%)	D (hkl)
1	7,540	193(82,8)	11,7250
2	7,820	233(100)	11,3058
3	23,460	182(78,1)	3,7921
4	29,160	227(97,8)	3,0625
5	30,080	74(32,0)	2,9709
6	33,060	121(52,2)	2,7096
7	35,500	38(16,4)	2,5288
8	36,380	66(28,4)	2,4696
9	39,320	33(14,2)	2,2915
10	41,480	23(9,8)	2,1770
11	45,720	84(36,3)	1,9845
12	46,960	26(11,1)	1,9349
13	47,680	36(15,3)	1,9074
14	48,440	42(18,1)	1,8435
15	53,440	41(17,6)	1,7146
16	54,000	3(1,4)	1,6981
17	56,460	30(12,7)	1,6298
18	57,000	42(18,1)	1,6157
19	60,180	43(18,6)	1,5377
20	75,620	25(10,7)	1,2576
21	79,780	19(8,0)	1,2021

Р ис. Рентгенограмма образца осадка.

ՀԱԶՎԱՀՈՂԱՅԻՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՊԱՐԶ ՀԻՂՈՍՈՒԲԴԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲՅԱՆ և Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հազվահողային կամ լանթան հիդրոնոլիդատների սինթեզը կատարվել է ջրային լուծույթներից: $Ln^{3+}-Na_2MoO_4-H_2O$ (որտեղ $Ln=Er$) համակարգի ուսումնասիրությունը կատարվում է Ի.Վ. Տանանանի թվացող ծավալների մեթոդով:

$ErCl_3-Na_2MoO_4-H_2O$ համակարգի ուսումնասիրության համար պատրաստվել են համապատասխան ելային աղերի 0,31 M Na_2MoO_4 և $ErCl_3-0,33$ M ջրային լուծույթները: Ուսումնասիրությունը կատարվել է 20°C-ում և Na_2MoO_4 pH 8-7,5 պայմաններում:

Այս համակարգի ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ $\frac{LnX_3}{Me_2MoO_4} = 1:1,5$ մոլյար հարաբերությամբ սինթեզվել է $Er_2(MoO_4)_3 \cdot yH_2O$ միացությունը:

Կատարվել է ռենտգեն ուսումնասիրություն և ապացուցվել է, որ $Er_2(MoO_4)_3 \cdot yH_2O$ -ը ունի մոնոկլինիկ կառուցվածք: Որոշվել են էլեմենտար բջջի տարրերը $a=14,424$, $b=11,114$, $\beta=115, 16^\circ$, $V=1621,3$ ժ³. Հանված է ԻԿ սպեկտրը, որում 960, 910, 830, 716, 690 սմ⁻¹ կլանման շերտը համապատասխանում է $[MoO_4^{2-}]$ -իոնին: 3450-1600 սմ⁻¹- կլանման շերտը համապատասխանում է սառցված OH-խմբերին (բյուրեղաջրին):

Կատարվել է դերիվատագրաֆիկ ուսումնասիրություն, որի հիման վրա պարզվել է ջրազրկման ջերմաստիճանը 60-423 °C ($T_{max}=200^\circ$) ($m=9,95\%$ զանգ.),

որը համապատասխանում է $5\text{H}_2\text{O}$ -ի և անջուր Er-ի մոլիբդատի հալման ջերմաստիճանին՝ 1080°C :

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF SIMPLE HYDROMOLIBDATS OF RARE EARTH ELEMENTS

L. G. NERSISYAN, H. G. BABAYAN and S. K. GRIGORYAN

The sedimentation of simple hydromolibdats of rare earth elements or Ln-hydromolibdats obtained from water solution in the system of $\text{LnX}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [where (Ln-Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Er) X-Cl] was carried out by pouring (together) out arioxinately 0,3 mol of water solution of Na_2MoO_4 and LnCl_3 by 20°C . Simple Ln-hydromolibdats $[\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ formed by the molecular correlation of initial salt

$\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 1:1,5$, by the pH 8-7,5 Na_2MoO_4 . The Tananaev method of residual concentration was used as the basic method of study of $\text{Er}^{3+}\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$ hydromolibdate systems. The results of physico-chemical analysis of solutions and residues showed that there was synthesised $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ compound.

X-ray research showed that $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ have monoclinic singony. The parametres of elementary cell have been determined $a=14,424$, $b=11,114$, $\beta=115, 16^\circ$, $V=1621,3 \text{ \AA}^3$.

IK spectres of the residue of the stripe absorption $3450\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to associated hydroxyls (crystallised water). $960, 910, 800, 716, 690 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -ions.

Derivotographic research showed that the vaporising of water corresponds to ($60^\circ\text{-}423^\circ\text{C}$), during which excessive moisture starting, from 200 to 423°C ($\Delta m=9,95\%$ mass) there takes place removal of crystallised water which corresponds to $5\text{H}_2\text{O}$.

The melting temperature of waterless Er-molibdates 1080°C .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ref; *Torardi, C.* // J. Solid State chem., 1985, v. 60, p. 332.
- [2] *Сафроненко М.Г., Богатов Ю.Э., Ткаченко Е.А., Сохаева О.В.* // Журнал неорганической химии, 1997, т. 42, № 4, с. 519.
- [3] *Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.П.* Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск, Наука, 1981, с. 14.
- [4] *Бусев А.Н.* Аналитическая химия молибдена. М., АН СССР, Наука. 1962, с. 6.
- [5] *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. М., Мир, 1972, т. 2, с. 279.
- [6] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия Армении, 2001, №2, с. 109.
- [7] *Накамото К.* Инфракрасные спектры КР неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966, с. 151
- [8] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1991, с. 526.
- [9] *Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодные Ю.А.* Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л., Наука, 1986, с. 176.
- [10] *Фомичев В.В., Хайкина Е.Г.* // Журнал неорганической химии, 1998, т. 43, №11, с. 1889.
- [11] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джуринский В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №1, с. 156.