ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **57, №3, 2004** Химический журнал Армении

УДК 546.655

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТА МОЛИБДАТА ЦЕРИЯ

Л. Г. НЕРСИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 2003

На основании электронно-микроскопического, ИК спектроскопического, термогравиметрического и рентгенографического исследований установлено образование и строение синтезированного кристаллогидрата молибдата церия.

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 10.

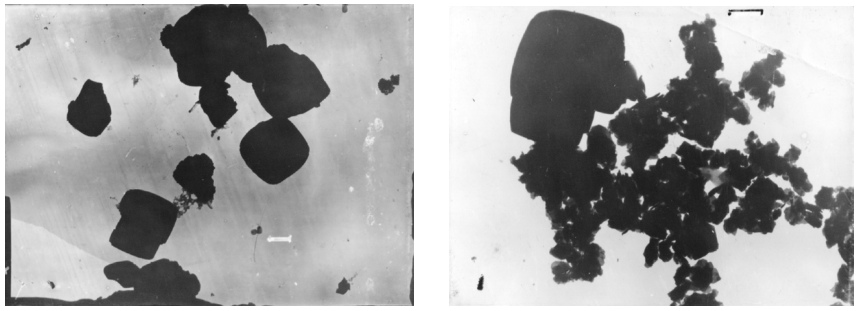
Ранее нами было дано объяснение методов и условий синтеза простых молибдатов РЗЭ ($Ln_2(MoO_4)_3(xH_2O)$) из водных растворов солей исходных компонентов и были исследованы их физико-химические свойства [1-5].

В данной работе проведено физико-химическое исследование полученного нами молибдата церия состава $Ce_2O_3{\cdot}3MoO_3{\cdot}xH_2O$ ($Ce_2(MoO_4)_3{\cdot}xH_2O$).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

С целью установления строения полученного соединения был проведен электронно-микроскопический анализ кристаллогидрата молибдата церия $Ce_2O_3{\cdot}3MoO_3{\cdot}xH_2O$. Во избежание нарушения морфологии синтезированного соединения была использована методика препарирования. До нанесения суспензии на подложки образцы подвергались ультразвуковой диспергензии. Исследование было проведено в трансмиссионном режиме с помощью микроскопа “Tesla BS-500”.

На основании данных электронной микроскопии установлено, что синтезированный кристаллогидрат молибдата церия – кристаллическое соединение (рис. 1a,b)



a b

Рис. 1. Электронная микроскопия $Ce_2O_3(3MoO_3(xH_2O$

На электронных микрофотографиях синтезированные зерна кристаллогидрата молибдата церия представлены довольно крупными (от 1 до 3 *мкм*) зернами пирамидального габитуса. На другом участке зерна такого же габитуса представлены как зеркала, размеры которых доходят до 0,1-0,2 *мкм.*

ИК спектры кристаллогидрата молибдата церия состава $Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$ (рис. 2) содержат ряд полос поглощения в области 3580-680 *см*$^{-1}$.

Рис. 2. ИК спектр $Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$.

Широкая полоса поглощения в интервале 3500-3050 *см*$^{-1}$ при максимуме 3350 *см*$^{-1}$ отвечает внутренним валентным колебаниям НОН; 1695 *см*$^{-1}$ – деформационное колебание молекул воды H_2O [5]; 2940, 2870, 1485, 1390 *см*$^{-1}$ – вазелиновое масло. 936-860 *см*$^{-1}$ – высокочастотное валентное колебание тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$; 936 *см*$^{-1}$ – искаженного и 860 *см*$^{-1}$ – неискаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$ [6,7].

Полосы поглощения с максимумами 770, 720, 680 *см*$^{-1}$ согласуются с выводами авторов [8]; они приписываются колебаниям биядерных анионов $[Mo_2O_8]^{4-}$ в соединениях $Ln_2(MoO_4)_3$.

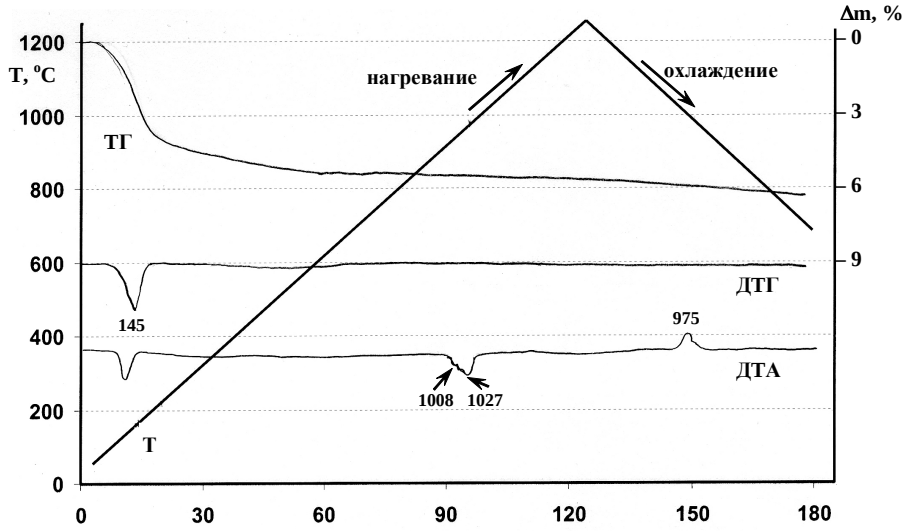


Рис. 3. Дериватограмма $Ce_2O_3(3MoO_3(xH_2O$.

На рис. 3 приводятся данные термического анализа соединения $Ce_2O_3{\cdot}3MoO_3{\cdot}xH_2O$ при нагревании в интервале температур 25-1380°С со скоростью нагрева 10-15°С/*мин* (внутренний стандарт Al_2O_3, навеска (0,15-0,30 *г*).

По данным термического анализа (ТГА-ДТА), процесс потери H_2O протекает в одну стадию, с достаточной продолжительностью во времени и температуры. $Ce_2O_3{\cdot}3MoO_3{\cdot}xH_2O$ теряет воду ((m(3,7 масс.%) в интервале температур 80-220°С (сопровождается одним эндо-эффектом на кривой ДТГ с максимумом при Т=145°С), что соответствует расчетной формуле кристаллогидрата $Ce_2(MoO_4)_3{\cdot}1{,}7H_2O$. По данным ДТА, проведенного при повышенных температурах (900-1300°С), соединение $Ce_2O_3{\cdot}3MoO_3(xH_2O$ плавится. Установлено, что температура плавления кристаллогидрата молибдата церия равна T_{max}=1017,5·10°С. В режиме охлаждения на кривой ДТА дериватограмм соединений $Ce_2(MoO_4)_3{\cdot}xH_2O$ отмечены экзо-эффекты, отвечающие процессу кристаллизации расплавов в интервале температур 990-940°С. Предполагается, что идет процесс сублимации.

Для уточнения изменений, происходящих в структуре кристаллогидрата молибдата церия, высушенного при 300°С (после обезвоживания), отвечающего, по всей видимости, составу $Ce_2O_3{\cdot}3MoO_3$, образцы подвергались ИК спектроскопическому исследованию (рис. 4).

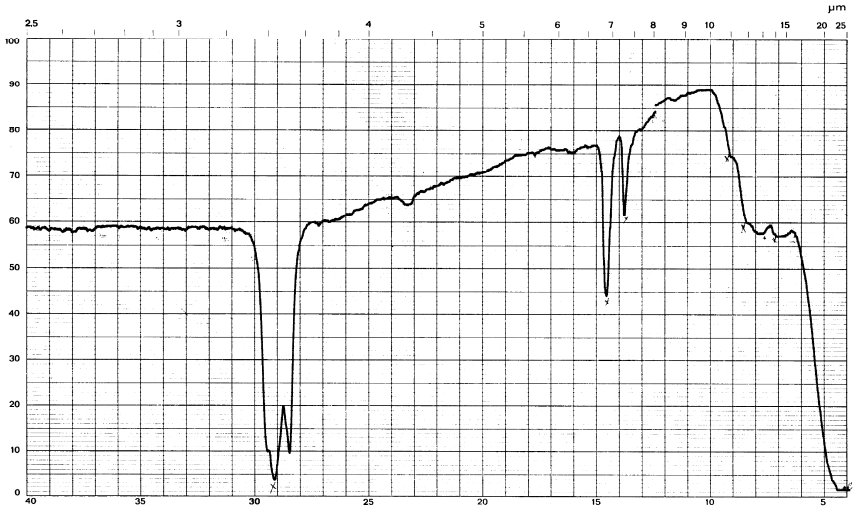


Рис. 4. ИК спектр $Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3$.

На ИК спектре кристаллогидрата молибдата церия после сушки при 300°С не обнаруживаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям молекул H_2O; 915 *см*$^{-1}$ – максимальная частота валентного колебания искаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$; 840 *см*$^{-1}$ – валентное колебание неискаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$. Полосы поглощения с максимумами 780, 720, 630 *см*$^{-1}$ приписываются колебаниям с участием атомов кислорода биядерной системы с решеткой биядерного аниона $[Mo_2O_8]^{4-}$ [8].

Далее проведено рентгенографическое исследование кристаллогидрата молибдата церия после сушки при 300°С. Идентификацию фаз в образце кристаллогидрата молибдата церия проводили на основе анализа дифракционной картины, получаемой 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. Проведено индицирование по специальной компьютерной программе (рис. 5, табл.). Рентгенографическое исследование показало, что обезвоженный кристаллогидрат молибдата церия имеет моноклинную решетку с параметрами элементарной ячейки: a = 11,915 (5) Å, b = 3,539 (3) Å, c = 9,151 (3) Å, β = 92,55 (4), ν = 385,5 (2) Å.

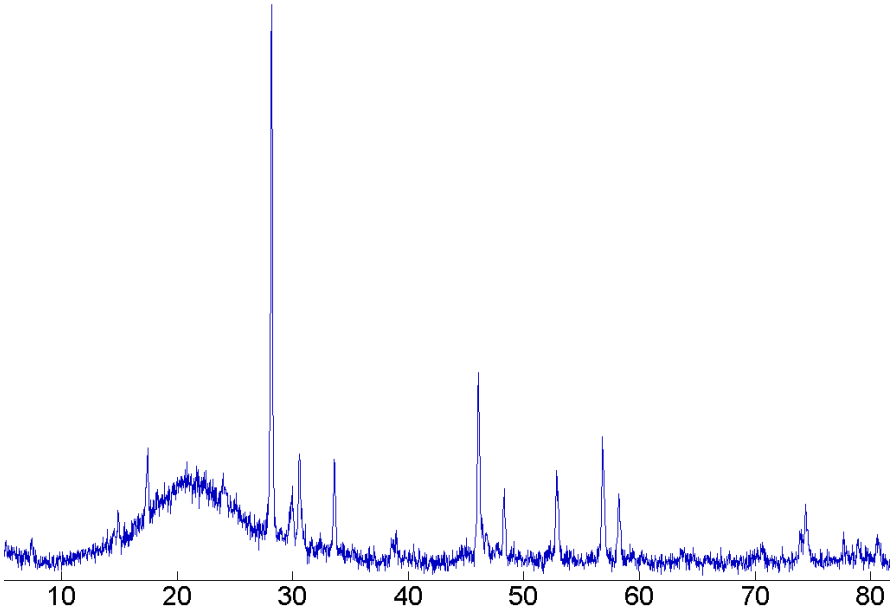


Рис. 5. Дифрактограмма $Ce_2O_3(3MoO_3$.

Таблица

Рентгенографические данные

2([obs]	h	k	l	2([calc]	obs-calc	Int.
7,403	1	0	0	7,421	−0,0174	3,8
14,889	2	0	0	14,872	0,0169	5,2
17,402	−2	0	1	17,400	0,0027	12,1
23,992	−2	0	2	23,994	−0,0020	3,8
	−3	0	1	24,029	−0,0370	
28,156	1	1	1	28,151	0,0056	100,0
29,911	−1	0	3	29,918	−0,0071	7,5
30,584	1	0	3	30,580	0,0040	16,5
33,612	2	0	3	33,604	0,0079	18,2
46,072	3	1	3	46,104	−0,0323	34,3
48,287	1	1	4	48,256	0,0315	12,5
52,865	6	1	0	52,861	0,0037	17,0
56,844	−1	1	5	56,856	−	22,0
	−7	0	2	56,878	0,0115	
58,236	2	2	2	58,208	−0,0344	12,1
	−2	1	5	58,232	0,0280	
					0,0035	

Рентгенографические данные кристаллогидрата молибдата церия $Ce_2O_3(3MoO_3$ хорошо согласуются с данными банка [9], однако они не соответствуют данным банка [10]. Следует отметить, что исходные компоненты практически отсутствуют.

Таким образом, в результате исследования получен кристаллогидрат молибдата церия в виде кристаллического соединения, не растворимого в воде. Рентгенографическое исследование показало, что соединение, синтезированное нами ($Ce_2MoO_4 \cdot 1,7H_2O$) после сушки при 300°С, соответствует соединению состава $Ce_2(MoO_4)_3$ [9].

Проведенные исследования дают основание полагать, что нами синтезировано новое соединение – кристаллогидрат молибдата церия.

ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՀԻԴՐԱՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ

Սինթեզացված ցերիումի մոլիբդատի բյուրեղահիդրատի իսկությունը պարզելու նպատակով անց են կացվել էլեկտրոնո-միկրոսկոպիկ, ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ և ռենտգենոֆրաֆիկ հետազոտություններ:

PHISIC-CHEMICAL RESEARCH OF CRYSTALOHYDRATE MOLIBDATES OF CERIUM

L. G. NERSISYAN

In order to determine truthfulness of synthesised crystalohydrate molibdate of cerium had been carried out electron-microscope, IK spectroscopic and rentgenoscope researches.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Информационные технологии и управление, 2001, №2, с. 109.
[2] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 67.
[3] *Нерсисян Л.Г., Власов В.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 133.
[4] *Нерсисян Л.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 36.
[5] *Нерсисян Л.Г., Бурдина К.П., Жижин М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 120.
[6] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966.
[7] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джуринский В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №3, с. 489.
[8] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джуринский В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №1, с. 156.
[9] 30-0303 31-0333, 28-0453, 1997 JCPDS – International Centre Data. All rights reserved PCPDFWIN, v. 1, 30.
[10] 76-1040, 1998 JCPDS – International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN, v. 2, 01.