

УДК 546.3

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИГОНАЛЬНЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $M_5LnHf(MoO_4)_6$ В СИСТЕМАХ $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ( $M = K, Tl, Rb$ ; $Ln = La-Lu$ )

<sup>1,2</sup>Базарова Ж.Г., <sup>1</sup>Чимитова О.Д., <sup>1</sup>Гроссман В.Г., <sup>1,2</sup>Базаров Б.Г., <sup>1,2</sup>Тушинова Ю.Л.

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ, e-mail: bazbg@rambler.ru

При исследовании субсолидусного строения тройных солевых систем  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Tl$ ) методом рентгенофазового анализа выявлено образование обширного семейства тригональных тройных молибдатов  $M_5LnHf(MoO_4)_6$ . Настоящая статья посвящена рассмотрению закономерностей образования этих соединений. В работе прослежено влияние размерного и структурного факторов на формирование указанных фаз. Анализ результатов исследований показывает, что молибдаты состава  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  ( $M = K, Ln = Sm-Lu$ ;  $M = Tl, Rb, Ln = Ce-Lu$ ) образуются в системах, если разница в ионных радиусах катионов находится в пределе  $0,68 \leq rM^+ - rLn^{3+} \leq 0,86$ . Изучение систем  $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  показало, что при возрастании  $\Delta r$  интервал существования соединений рассматриваемого состава не увеличивается.

**Ключевые слова:** молибдат, калий, таллий, рубидий, лантаноид, гафний, синтез, кристаллическая структура, свойство

## REGULARITIES OF TRIGONAL TRIPLE MOLYBDATES FORMATION $M_5LnHf(MoO_4)_6$ IN THE SYSTEMS $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ( $M = K, Tl, Rb$ ; $Ln = La-Lu$ )

<sup>1,2</sup>Bazarova Zh.G., <sup>1</sup>Chimitova O.D., <sup>1</sup>Grossman V.G., <sup>1,2</sup>Bazarov B.G., <sup>1,2</sup>Tushinova Yu.L.

<sup>1</sup>Baikal Institute of Nature Management of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Ulan-Ude, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru;

<sup>2</sup>Buryat State University, Ulan-Ude, e-mail: bazbg@rambler.ru

During the investigation of ternary salt systems  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  by XRD analysis the wide family of trigonal triple molybdates  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  ( $M = K, Rb, Tl$ ) was found. The present work shows the regularities of formation of these molybdates with formulated composition  $M_5LnHf(MoO_4)_6$ . The influence of size and structural factors on phase obtaining with given composition was presented. Analysis of research results demonstrates that molybdates with composition  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  ( $M = K, Ln = Sm-Lu$ ;  $M = Tl, Rb, Ln = Ce-Lu$ ) are formed in the systems, where difference in ionic radii of the cations is within  $0,68 \leq rM^+ - rLn^{3+} \leq 0,86$ . Study of the  $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  systems reveal that increasing  $\Delta r$  interval of existence of compounds is not increased. The results of this study allowed to establish the role of size and structural factors during the obtaining of compounds.

**Keywords:** molybdate, potassium, thallium, rubidium, lanthanide, hafnium, synthesis, crystal structure, properties

При исследовании систем  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = K, Tl, Rb$ ;  $Ln = La-Lu$ ) [2, 6, 10] методами физико-химического анализа было выявлено образование тройных молибдатов формульного состава  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  (5:1:2). Настоящая статья посвящена рассмотрению закономерностей образования этих соединений. В работе прослежено влияние размерного и структурного факторов на формирование указанных фаз.

### Материалы и методы исследования

Синтез образцов осуществляли по стандартной керамической технологии из карбонатов одновалентных металлов  $M_2CO_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ), оксидов:  $Tl_2O_3$  (х.ч.),  $Ln_2O_3$  (99,99% осн. вещ-ва),  $HfO_2$  и  $MoO_3$  (х.ч.). Во избежание потерь  $MoO_3$  за счет возгонки прокаливание начинали с 400 °С.  $M_2MoO_4$  и  $Hf(MoO_4)_2$  получали отжигом стехиометрических количеств соответствующих исходных веществ в интервале температур 400–550 и 400–700 °С в течение 50 и 100 ч соответственно. Молибдаты лантаноидов синтезировали из стехиометрических смесей оксидов лантаноидов  $Ln_2O_3$  и триоксида молибдена  $MoO_3$ . Отжиг проводили в интервале температур 400–1000 °С в течение 100–150 ч.

Фазообразование в системах  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = K, Tl, Rb$ ;  $Ln = La-Lu$ ) изучали методом «пересекающихся разрезов». Выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5–10 мол.%. Достижение равновесия контролировали рентгенографически. Взаимодействие в системах изучали методом рентгенофазового анализа («Advance D8» фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором).

Фазообразование в системах  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = K, Tl, Rb$ ;  $Ln = La-Lu$ ) изучали методом «пересекающихся разрезов». Выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5–10 мол.%. Достижение равновесия контролировали рентгенографически. Взаимодействие в системах изучали методом рентгенофазового анализа («Advance D8» фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором).

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены характерные фазовые диаграммы систем в субсолидусной области.

Калиевые системы можно разделить на пять групп: I – La, Ce, Pr, Nd; II – Sm, Eu, Gd; III – Tb; IV – Dy, Ho, Y; V – Er, Tm, Yb, Lu (рис. 1) [6].

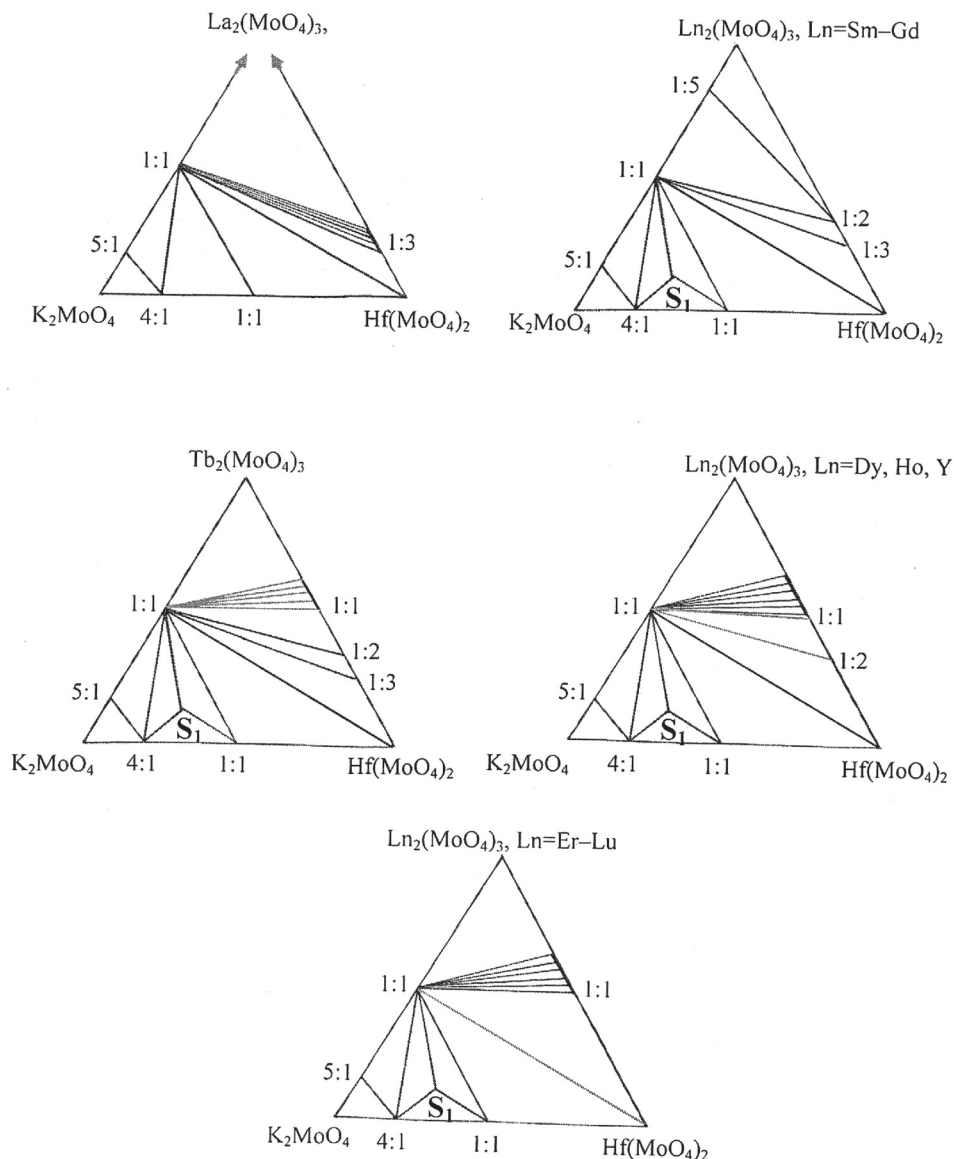


Рис. 1. Фазовые отношения в тройных молибдатных системах  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ,  $S_1 - K_5LnHf(MoO_4)_6$  заштрихована область двухфазного равновесия

Рубидиевые и таллиевые тройные солевые системы  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  разделены на 7 групп (I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu; VII – Ce–Nd) (рис. 2) [10, 2].

Молибдаты  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  ( $M = K, Rb$ ) изоструктурны между собой и кристаллизуются в пространственной группе  $R\bar{3}c$ . Определение структуры молибдатов проведено на монокристаллах  $K_5LuHf(MoO_4)_6$ ,  $Rb_5LnHf(MoO_4)_6$  ( $Ln = Nd, Eu, Er$ ) [6,10]. Структура является каркасной. Для атомов молибдена характерна типичная тетраэдрическая координация. Атомы гафния имеют октаэдрическую координацию. Октаэдриче-

ски координированы и атомы лантаноидов в молибдатах. Особенностью данной группы соединений является статистическое распределение катионов  $Ln^{3+}$  и  $Hf^{4+}$  по двум кристаллографическим позициям. В больших полостях каркаса размещаются два сорта однозарядного катиона с КЧ 10 и 12. Эти М-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения.

Соединения  $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$  изоструктурны тройному молибдату  $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) [54]. Структура представляет собой трехмерный смешанный

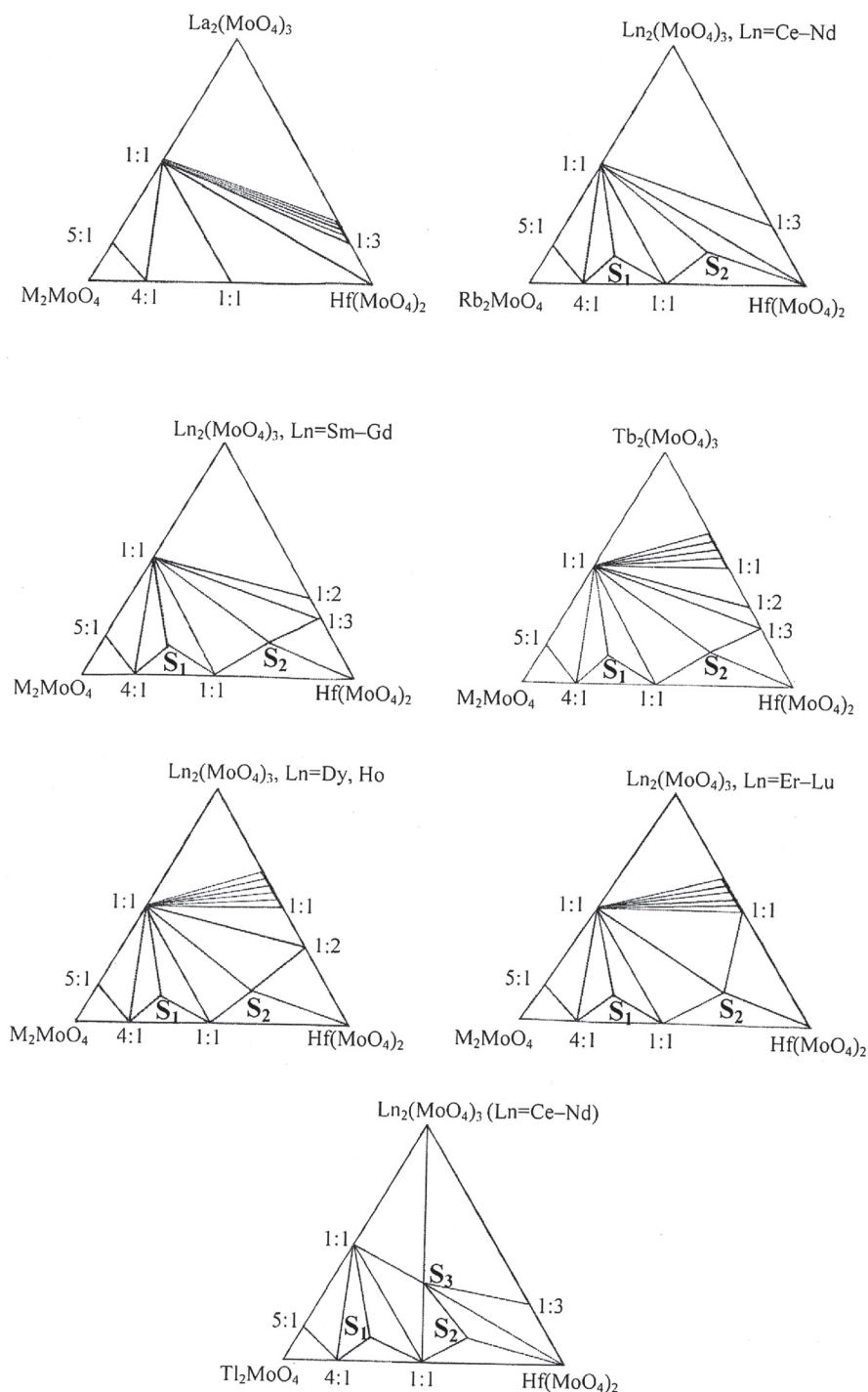


Рис. 2. Фазовые отношения в тройных молибдатных системах  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ,  
 $M = Tl, Rb$  ( $S_1 - M_3LnHf(MoO_4)_6$ ,  $S_2 - M_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ ,  $S_3 - TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$ ),  
 заштрихована область двухфазного равновесия

каркас, в образовании которого участвуют  $MoO_4$ -тетраэдры и  $(Mg, Zr)O_6$ -октаэдры, соединяющиеся через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются три сорта катионов таллия.

Анализ результатов исследований систем  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$

( $M = K, Rb, Tl$ ) показывает, что молибдаты состава  $M_3LnHf(MoO_4)_6$  ( $M = K, Ln = Sm-Lu$ ;  $M = Tl, Rb, Ln = Ce-Lu$ ) образуются, если разность в ионных радиусах катионов [11] находится в пределе

$$0,68 \leq r_{M^+} - r_{Ln^{3+}} \leq 0,86 \text{ (таблица).}$$

Разность ионных радиусов  $r_{M^{+}} - r_{Ln^{3+}}$  катионов

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
K	0,61	0,61	0,65	0,66	0,68	0,69	0,7	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,77	0,78
Rb	0,69	0,71	0,73	0,74	0,76	0,77	0,78	0,80	0,81	0,82	0,83	0,84	0,85	0,86
Tl	0,67	0,69	0,71	0,72	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81	0,82	0,83	0,84
Cs	0,85	0,87	0,89	0,90	0,92	0,93	0,94	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00	1,01	1,02

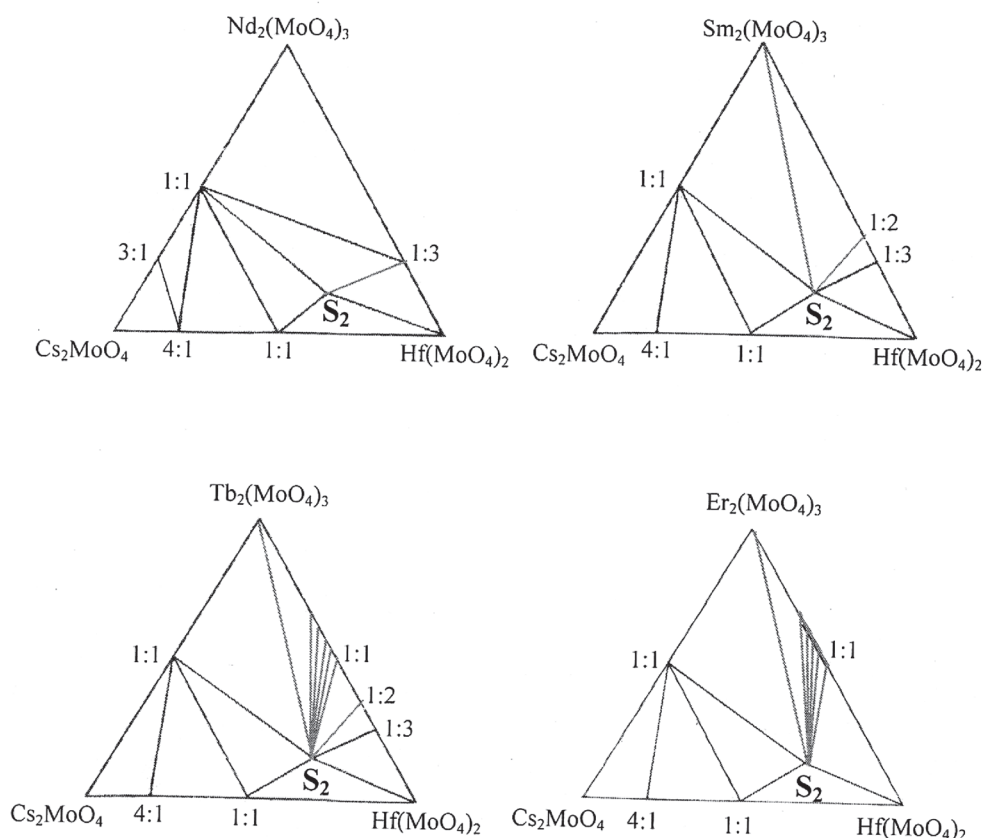


Рис. 3. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем  $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ,  $S_2 - Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ ; заштрихована область двухфазного равновесия

С целью подтверждения наличия или отсутствия 5:1:2 в системах с цезием нами были изучены системы  $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Tb, Er$ ). Такой выбор лантаноидов позволяет учесть известное структурное и стехиометрическое многообразие двойных молибдатов в ограничивающих системах.

При исследовании систем  $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Tb, Er$ ) установлено отсутствие тройных молибдатов состава 5:1:2 и выявлено образование новой группы молибдатов состава  $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$  (2:1:4) (рис. 3).

Таким образом, в системах  $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = La-Lu$ ) и  $M_2MoO_4-La_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = K,$

$Rb, Tl$ ) не наблюдается образование тройных молибдатов 5:1:2. Следовательно, при возрастании  $\Delta r$  интервал существования соединений рассматриваемого состава  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  не увеличивается.

Рассмотрим наряду с размерным фактором влияние структурного фактора на образование тригональных тройных молибдатов  $M_5LnHf(MoO_4)_6$ . В формировании структуры этих соединений  $M_5LnHf(MoO_4)_6$  (как видно из фазовых равновесий) участвуют молибдаты составов  $M Ln(MoO_4)_2, M_8Hf(MoO_4)_6, M_2Hf(MoO_4)_3$  (рис. 1, 2). Молибдаты  $M_8Hf(MoO_4)_6$  и  $M_2Hf(MoO_4)_3$  ( $M = Tl, Rb, Cs$ ) образуют группы изоструктурных одноформульных соединений, а  $K_8Hf(MoO_4)_6$  и  $K_2Hf(MoO_4)_3$  имеют

иное кристаллическое строение [3]. Таким образом, на процесс формирования тригональных молибдатов 5:1:2 определяющее влияние оказывает структура  $M\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$ , которые в зависимости от природы  $M^+$  кристаллизуются в различных структурных типах (рис. 4) [1, 4, 7, 8, 9].

Влияние структурного фактора, наряду с размерным, на образование 5:1:2 наглядно можно демонстрировать на примере таллиевых систем. Из экспериментальных данных видно, что образование соединений  $\text{Tl}_3\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$  наблюдается в системах, где в качестве исходных соединений используются модификации  $\text{TlLn}(\text{MoO}_4)_2$ , принад-

лежащие к структурным типам  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , моноклинно-искаженного  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ . Образование соединений  $\text{Tl}_3\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$  практически невозможно, если двойные молибдаты  $\text{TlLn}(\text{MoO}_4)_2$  обладают шеелитоподобной структурой, т.е. принадлежат к структурному типу  $\text{CaWO}_4\text{-d}$ .

При исследовании систем  $M_2\text{MoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ ) установлено, что если  $M\text{La}(\text{MoO}_4)_2$  обладает структурой типа шеелита  $\text{CaWO}_4\text{-d}$ , а в двойном молибдате  $\text{RbLa}(\text{MoO}_4)_2$  реализуется структура искаженного шеелита  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , то в системах не наблюдается образование соединений состава 5:1:2.

$\text{Ln}^{3+}$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
$M^+$															
K	CaWO <sub>4</sub> (I)					XIII		KY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
						VIII		(VI)					(XI)		
	CaWO <sub>4-d</sub> (II)					KSm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>									
Tl	CaWO <sub>4</sub>	δ-RbPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>											KIn(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
	CaWO <sub>4-d</sub>	γ-RbPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>													
		?	α-KEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				KY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					CsPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
			Моноклинно-искаженный KY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>												
Rb	δ-RbPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						KY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
	γ-RbPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>														
	α-KSm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							CsPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							
Cs	γ-RbPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							
		CsPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>											KIn(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		

Рис. 4. Структурные типы двойных молибдатов  $M^+\text{Ln}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$

Результаты настоящего исследования позволили установить роль размерного и структурного факторов в формировании тригональных тройных молибдатов  $M_5LnHf(MoO_4)_6$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-00958-а, 11-08-00681-а).*

#### Список литературы

1. Басович О.М. Новые фазы в системах  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = Ag, Tl$ ) и  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Tl$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2006. – 19 с.
2. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем  $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ , где  $Ln = La-Lu$  в субсолидусной области // Журн. неорганической химии. – 2008. – № 11. – С. 1910–1916.
3. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1986. – 25 с.
4. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных металлов состава  $M+R_3+(EO_4)_2$  // Журн. неорганической химии. – 1977. – № 3. – С. 419–439.
5. Клевцова Р.Ф. Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава  $Tl_5Mg_0,5Zr_1,5(MoO_4)_6$  // Журн. неорганической химии. – 2003. – № 9. – С. 1547–1550.
6. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  и  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = La-Lu, Y$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2007. – 22 с.
7. Рыбаков В.К., Трунов В.К. Исследование двойных молибдатов тяжелых щелочных и редкоземельных элементов // Журнал неорганической химии. – 1971. – № 5. – С. 1320–1325.
8. Трунов В.К., Ефремов В.А. О двойных молибдатах щелочных и трехвалентных элементов // Журн. неорганической химии. – 1971. – № 7. – С. 2026–2027.
9. Трунов В.К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
10. Чимитова О.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых тройных молибдатов в системах  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = La-Lu$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2008. – 23 с.
11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.