

Н. Н. БУШУЕВ, В. К. ТРУНОВ

## О ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ ТОРИЯ С КАЛИЕМ, РУБИДИЕМ И ЦЕЗИЕМ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 13 III 1974)

В работе (1) была изучена система  $K_2MoO_4-ThMo_2O_8$  и построена ее фазовая диаграмма. Авторами получены соединения состава 4 : 1; 2 : 1; 1 : 1, но параметры элементарных ячеек определены не были. В продолжение наших ранних исследований (2, 3), мы предприняли попытку изучения систем  $Me_2MoO_4-ThMo_2O_8$  и определения структурной принадлежности соединений, образующихся в этих системах (Me — K, Rb, Cs).

Исследование проведено методом рентгенофазового анализа (фокусирующая камера — монохроматоры,  $CuK_{\alpha}$ -излучение). Стехиометрические смеси исходных  $Me_2MoO_4$  и молибдата тория отжигались порядка 200 час. при 500—650° С. Основные результаты, полученные нами, излагаются ниже.

1. Система  $K_2MoO_4-ThMo_2O_8$ . Как и авторами работы (1), нами получены соединения состава 4 : 1; 2 : 1, 1 : 1. Анализ рентгенограмм полученных соединений показал, что двойной молибдат  $K_8Th(MoO_4)_6$  имеет структуру моноклинно искаженного пальмиерита, а структуры соединений  $K_4Th(MoO_4)_4$  и  $K_2Th(MoO_4)_3$  построены на основе структуры шеелита.

2. Система  $Rb_2MoO_4-ThMo_2O_8$ . В этой системе нами обнаружено образование соединений составов аналогичных описанным, т. е.  $Rb_8Th(MoO_4)_6$ ,  $Rb_4Th(MoO_4)_4$  и  $Rb_2Th(MoO_4)_3$ . Двойные молибдаты составов 4 : 1 и 1 : 1 изоструктурны подобным соединениям калия, а  $Rb_4Th(MoO_4)_4$  имеет другую структуру.

3. Система  $Cs_2MoO_4-ThMo_2O_8$ . В этой системе нами получены соединения состава 2 : 1; 1 : 1 и 1 : 3.

Как видно из сказанного, во всех изученных системах наблюдается в основном образование соединений состава 4 : 1; 2 : 1 и 1 : 1. Рентгенограммы двойных молибдатов  $K_8Th(MoO_4)_6$  и  $Rb_8Th(MoO_4)_6$  оказались очень похожими, и их линии мы проиндцировали в предположении моноклинной ячейки (пр.гр.  $C2/m$ , искаженная тригональная ячейка пальмиерита). Следует отметить, что одна сверхструктурная линия не индцируется, что говорит о большем истинном объеме (параметры ячеек этих соединений приведены в табл. 1). Известно, что соединения со структурой пальмиерита (4, 5) имеют общую формулу  $Me_2^I Me^{II}(EO_4)_2$  (например,  $K_2Pb(SO_4)_2$ ). Представив в аналогичном виде формулу описываемого двойного молибдата, получим (для соединения с калием) формулу  $K_2(K_{0,67}Th_{0,33})(MoO_4)_2$ , которая объясняет близость структур пальмиерита и полученных нами двойных молибдатов.

Двойной молибдат калия и тория  $K_4Th(MoO_4)_4$  оказался изоструктурным (как и  $Na_4Th(MoO_4)_4$ ) соединениям  $Na_3R(MoO_4)_4$ . Соединения же рубидия и цезия этого состава имеют другие структуры. Двойной молибдат цезия и тория  $Cs_4Th(MoO_4)_4$  кристаллизуется в тригональной сингонии (см. табл. 1), а двойной молибдат  $Rb_4Th(MoO_4)_4$  в триклинной. Элементарная ячейка последнего триклинно искажена по сравнению с ячейкой первого. Векторы ячейки  $Rb_4Th(MoO_4)_4$  связаны с векторами ячейки  $Cs_4Th(MoO_4)_4$  уравнениями

$$A=2a+b, \quad B=c, \quad C=b.$$

Параметры ячеек (А) и некоторые свойства изученных двойных молибдатов

Соединение	a	b	c	$\beta$	Возможная пр. гр.	Z	$\rho_{\text{экср}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	Т. пл., °С
$\text{K}_2\text{Th}_3(\text{MoO}_4)_2$	10,480	5,900	7,850	116°40'	<i>C2/m</i>	2	—	3,84	740
$\text{Rb}_2\text{Th}_3(\text{MoO}_4)_2$	10,725	6,018	8,133	116°15'	<i>C2/m</i>	2	4,41	4,41	715
$\text{K}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$	11,593		13,070		<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	4		3,88	705
$\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$	16,960	12,135	5,368	92°	<i>I2/c</i>	4	4,75	4,75	780
$\text{Rb}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$	17,527	12,472	5,377	92°06'	<i>I2/c</i>	4		4,99	745
$\text{Rb}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$	11,140	12,280	6,510	$\alpha=89^\circ51'$ $\beta=91^\circ13'$ $\gamma=90^\circ29'$	<i>P1</i>	2	4,53	4,53	715
$\text{Cs}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$	6,627		12,682		—	1	4,83	4,83	685
$\text{Cs}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$	26,876	9,770	5,278		<i>Immm</i>	4	4,69	4,80	705
$\beta\text{-Cs}_2\text{Th}_3(\text{MoO}_4)_7$					Не определены				680 $\beta \rightarrow \alpha$
$\alpha\text{-Cs}_2\text{Th}_3(\text{MoO}_4)_7$					Не определены				845

Таблица 2

Индексирование линий рентгенограммы  $\text{Rb}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$ 

$I/I_0$	$10^4 d_{\text{экср}}^2$	hkl	$10^4 d_{\text{выч}}^2$	$I/I_0$	$10^4 d_{\text{экср}}^2$	hkl	$10^4 d_{\text{выч}}^2$
50	66,4	010	66,4	2	2187	$\bar{4}02$	2188
20	264	020	265	2	2240	$\bar{4}12$	2242
30	309	101	311	2	2280	511	2280
40	322	200, 101	322	2	2468	123	2468
20	385	210	386	1	2551	521	2551
20	583	220	583	20	2669	$\bar{1}61$	2670
10	587	030	597	40	2724	$\bar{2}60$	2724
100	912	$\sqrt{2}30$	913	50	2791	$\bar{5}31$	2791
		131	912	20	2820	$\bar{4}32$	2822
50	922	131	923	20	2872	$\bar{5}31$	2872
100	945	022, 301	945	20	2903	600, 303	2903
60	980	301	979	2	2974	450	2972
20	1017	012	1018	2	3297	$\bar{4}42$	3299
10	1047	$\sqrt{3}11$	1045	20	3650	$\bar{4}60$	3650
		311	1046	10	3693	$\bar{2}62$	3692
2	1245	321, $\bar{2}02$	1244	30	3779	004, $\bar{6}02$	3779
2	1300	242	1300	10	3918	602	3918
2	1362	212	1362	15	4496	$\bar{4}62$	4502
20	1809	232	1811	10	4595	$\bar{5}33$	4600
40	1902	430	1901	20	4678	561	4682
		232	1903	10	4781	$\bar{7}31$	4780
2	1970	$\bar{2}50$	1970			234	4783
2	2038	341	2039	10	4843	731	4839

Результаты индексирования линий рентгенограммы  $\text{Rb}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$  представлены в табл. 2.

Двойные молибдаты калия и рубидия с торием ( $\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$ ) изоструктурны между собой. Их элементарные ячейки моноклинно искажены по сравнению с ячейкой шеелита. Связь векторов моноклинных ячеек этих соединений с векторами ячейки шеелита видна из уравнений

$$A=3a \text{ шеелит}, \quad B=b \text{ шеелит}, \quad C=c \text{ шеелит}.$$

В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек  $K_2Th(MoO_4)_3$  и  $Rb_2Th(MoO_4)_3$ .

В результате отжига при  $650^\circ$  двойного молибдата цезия и тория состава 1:1 нам удалось получить монокристаллы  $Cs_2Th(MoO_4)_3$ , которые принадлежат к ромбической сингонии (см. табл. 1). Двойной молибдат цезия и тория состава 1:3 существует в виде двух полиморфных модификаций.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что во многих случаях в системах, образованных молибдатами щелочных металлов (Na—Rb) и молибдатом тория, существуют соединения, структуры которых построены на основе структур двойных молибдатов щелочных и редкоземельных элементов. Действительно, в системах с натрием и калием образуются соединения  $Me_2Th(MoO_4)_4$ , производные от структуры  $Na_3Ln(MoO_4)_4$  (структурный тип шеелита) <sup>(1, 6)</sup>. Соединения натрия, калия и рубидия  $Me_2Th(MoO_4)_3$  имеют структуры, производные от структуры шеелита,— для них можно выделить соответствующую большую группу двойных молибдатов щелочного (Me—Na, K, Rb) и р.з.э. состава 1:1 (например,  $KSm(MoO_4)_2$ ), имеющих также структуры, производные от шеелита.

Структуры соединений калия и рубидия с торием состава  $Me_2(Me_{0,87}Th_{0,33})(MoO_4)_2$ , как уже отмечалось выше, производны от структуры пальмиерита. Для них также можно выделить большую группу двойных молибдатов щелочного металла и р.з.э., изоструктурных пальмиериту,— это соединения  $\alpha-K_5R(MoO_4)_4$ , где R меняется от Dy до Lu, и  $Rb_5R(MoO_4)_4$ , где R меняется от La до Gd <sup>(7)</sup>.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Jean Thoret, C. R., v. 273, ser. C, 1431 (1974). <sup>2</sup> В. К. Трунов, Н. Н. Бушует, Радиохимия, т. 11, 245 (1969). <sup>3</sup> Н. Н. Бушует, В. К. Трунов, Радиохимия, т. 12, 411 (1970). <sup>4</sup> В. К. Трунов, ЖНХ, т. 16, 553 (1974). <sup>5</sup> В. А. Ефремов, В. К. Трунов, Кристаллография, т. 19, 5 (1974). <sup>6</sup> L. R. Sillen, H. Sundvall, Arkiv. Kem. mineral. geol., B. 17A, 10 (1943). <sup>7</sup> В. К. Трунов, Двойные вольфраматы и молибдаты щелочных и редкоземельных элементов, Докторская диссертация. М., 1972.