

В. К. РЫБАКОВ, В. К. ТРУНОВ, академик Викт. И. СПИЦЫН

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РУБИДИЯ  
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В ранних работах были изучены двойные молибдаты  $KR(MoO_4)_2$  ( $1-3$ ) и было показано, что двойные молибдаты  $KR(MoO_4)_2$  ( $R = Tb - Lu$ ) изоструктурны  $KY(MoO_4)_2$  ( $1$ ), структура которого была определена в работе ( $2$ ).

Мы провели изучение двойных молибдатов  $RbR(MoO_4)_2$  ( $R = La - Lu, Y$ ) методами рентгенофазового (фокусирующая камера-монокроматор,

Таблица 1

Параметры решеток и температура полиморфных превращений исследованных соединений

Соединение	Т-ра полиморфн. преврат., °C	Т-ра пл., °C	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$	Сингония
$\beta$ -RbLa $(MoO_4)_2$ *	745		7,868	12,42	5,369	134°15'	Моноклин.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbLa $(MoO_4)_2$		1020	6,372	—	9,641		Тетрагон.
$\beta$ -RbPr $(MoO_4)_2$	690		5,193	18,66	8,281		Ромбическ.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbPr $(MoO_4)_2$		1010	6,340	—	9,563		Тетрагон.
$\beta$ -RbNd $(MoO_4)_2$	745		5,176	18,76	8,247		Ромбическ.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbNd $(MoO_4)_2$		1025	6,325	—	9,505		Тетрагон.
$\beta$ -RbSm $(MoO_4)_2$	860		5,135	18,82	8,151		Ромбическ.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbSm $(MoO_4)_2$		1005	6,296	—	9,447		Тетрагон.
$\beta$ -RbEu $(MoO_4)_2$	905		5,132	18,85	8,123		Ромбическ.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbEu $(MoO_4)_2$		1003	6,282	—	9,428		Тетрагон.
RbCd $(MoO_4)_2$	980		5,125	18,86	8,116		Ромбическ.
$\beta$ -RbDy $(MoO_4)_2$	970		5,089	18,98	8,020		»
$\beta$ -RbHo $(MoO_4)_2$	980		5,079	19,02	7,982		»
$\gamma$ -RbEr $(MoO_4)_2$	530		5,066	19,05	7,949		»
	$\gamma \rightarrow \beta$						
$\beta$ -RbEr $(MoO_4)_2$	910		9,171	5,019	7,864	90°	Моноклин.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbEr $(MoO_4)_2$ **		1035	5,930	—	7,724		Гексагон.
$\beta$ -RbTm $(MoO_4)_2$	820		9,161	5,000	7,841	90°	Моноклин.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbTm $(MoO_4)_2$		1050	5,910	—	7,708		Гексагон.
$\beta$ -RbYb $(MoO_4)_2$	740		9,167	5,000	7,809	90°31'	Моноклин.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbYb $(MoO_4)_2$		1085	5,902	—	7,684		Гексагон.
$\beta$ -RbLu $(MoO_4)_2$	700		9,181	4,994	7,786	90°31'	Моноклин.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
$\alpha$ -RbLu $(MoO_4)_2$		1120	5,900	—	7,675		Гексагон.
$\beta$ -RbY $(MoO_4)_2$	895		5,078	18,99	7,983		Ромбическ.
	$\beta \rightarrow \alpha$						
RbEr $(MoO_4)_2 \cdot H_2O$			7,805	20,86	5,055	91°15'	Моноклин.
RbTm $(MoO_4)_2$ *** · H <sub>2</sub> O			7,782	20,85	5,045	91°19'	»
RbYb $(MoO_4)_2 \cdot H_2O$	80—360		7,771	20,86	5,046	91°23'	»
RbLu $(MoO_4)_2 \cdot H_2O$	Потеря воды		7,749	20,89	5,039	91°29'	»
CsLa $(WO_4)_2$			6,552	—	9,640		Тетрагон.

\* Приведены параметры субъединицы. \*\* z = 1. \*\*\* z = 4.

CuK<sub>α</sub>-излучение) и дифференциально-термического анализом. Образцы готовились отжигом смесей стехиометрических количеств R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 500—540° С в течение 50—100 час. RbPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> был получен из Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и Pr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Кривые нагревания и охлаждения записывались на пирометре ФРУ-64 с платина-платинородиевой термонарой. Скорость нагревания 10° в 1 мин., навеска вещества 0,8—1 г. Для получения высокотемпературных модификаций образцы закаливались с соответствующих температур сбрасыванием в жидкий азот.

Таблица 2

Результаты индцирования линий рентгенограмм RbTm (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и β-RbYb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

RbTm (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O				β-RbYb (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
I	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> эксп.	hkl	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> выч.	I	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> эксп.	hkl	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> выч.
100	91,6	020	92	60	117,8	100	119
10	368,3	040	368	5	517	110	519
10	532	140	533	80	878	210	876
20	567	111	570	100	1057	012	1056
30	599	031, 111	600, 594	10	1145	202	1148
10	777	131	777	10	1165	112	1166
10	830	060	828	25	1472	310	1471
100	968	051	968	20	1601	020, 103	1600, 1607
5	991	160	993	10	1718	120	1719
50	1026	240	1029	10	1904	400	1904
70	1056	211	1054	10	2076	220	2076
70	1101	211	1101	10	2304	410	2304
5	1281	231	1285	20	2624	004	2624
15	1488	260	1489	20	2716	222	2715
10	1519	071	1520	20	2748	222	2749
30	1573	002	1573	10	2974	500	2975
5	1666	022	1665	5	3299	322	3302
5	1694	330	1695	5	3355	322	3352
5	1863	261	1859	8	3461	214	3466
10	1940	042, 321, 311	1941, 1938, 1940	10	3505	420	3504
10	2086	142	2083	20	4076	230, 512	4075, 4073
10	2131	280, 142	2133, 2130	10	4220	024	4224

Низкотемпературные модификации RbR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = Pr — Er, Y) изоструктурны двойному молибдату KY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, β-RbLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> кристаллизуются в моноклинной сингонии. Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1. В интервале температур 690—905° (см. табл. 1) β-RbR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = La — Eu) претерпевают полиморфное превращение и элементарные ячейки становятся тетрагональными (структурный тип CsLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) (табл. 1). Нами были получены монокристаллы последнего отжигом смеси 4CsCl + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4WO<sub>3</sub> при 750° в течение 10 час. С кристалла CsLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были сняты развертки нулевой, первой и второй слоевых линий (вращение вокруг периода *a*). Анализ систематических погасаний показал принадлежность к пространственной группе P4<sub>2</sub>1C. Из проекции межatomной функции на плоскость UOW были определены положения атомов металлов\*

$$2Cs \text{ } b \text{ } (2a): 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$2La \text{ } b \text{ } 2(b): 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

$$4W \text{ } b \text{ } 4(c): \pm(\frac{1}{2}0z, \frac{1}{2}0\frac{1}{2} + z)$$

$$z \approx 0,250$$

\* R = 0,157 для рефлексов типа (h0l).

Ромбические  $\beta$ -RbDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $\beta$ -RbHo(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при температурах, близких к температурам плавления переходят в модификацию, изоструктурную  $\beta$ -модификациям двойных молибдатов Er, Tm, Yb и Lu. На рентгенограммах образцов RbDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и RbHo(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, закаленных с температур плавления (970° для первого и 980° для второго), присутствовало лишь несколько линий  $\alpha$ -модификации, что можно объяснить большой скоростью обратного перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ . Определить параметры ячеек  $\alpha$ -RbHo(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $\alpha$ -RbDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с достаточной степенью надежности мы не могли и поэтому их не приводим.

Кристаллы  $\beta$ -модификаций двойных молибдатов Er, Tm, Yb и Lu принадлежат к моноклинной сингонии с параметрами, приведенными в табл. 1. В табл. 2 мы приводим результаты индирования линий рентгенограммы  $\beta$ -RbYb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. При повышении температуры ячейки  $\beta$ -RbR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = Er — Lu) становятся гексагональными (табл. 1).

В заключение хотелось бы отметить, что все двойные молибдаты RbR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = Dy — Eu) образуют кристаллогидраты RbR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, причем безводные соединения достаточно быстро взаимодействуют с парами воды, находящимися в воздухе, и скорость взаимодействия растет при переходе от Dy к Lu. Термогравиметрический анализ показал, что обезвоживание RbYb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O при нагревании происходит в две стадии:  $\frac{3}{5}$  моля H<sub>2</sub>O теряются в интервале 80—160° и  $\frac{2}{5}$  в интервале 160—360°. Параметры моноклинных ячеек RbR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O для р.з.э. от Er до Lu приведены в табл. 1, а результаты индирования рентгенограммы RbTm(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O в табл. 2.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 XI 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Спицын, В. К. Трунов, ДАН, 185, № 4, 854 (1969). <sup>2</sup> Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, ДАН, 177, № 6, 1333 (1967). <sup>3</sup> М. В. Мохосов, Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев, ДАН, 185, № 2, 368 (1969).