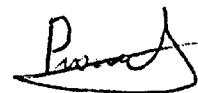


✓



На правах рукописи

РЮМИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛИБДАТ- И
ВОЛЬФРАМАТ-ФОСФАТОВ СОСТАВА
 $M_2^{I}M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ И $M_2^{I}M^{III}(WO_4)(PO_4)$
($M^I=Na-Rb; M^{III}=Y, La-Lu$)

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА -2006

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. И. С. Курнакова Российской Академии Наук и Химическом факультете
Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Комиссарова Лидия Николаевна

доктор химических наук, профессор
Данилов Вячеслав Петрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Палкина Капитолина Капитоновна

доктор технических наук, профессор
Бушуев Николай Николаевич

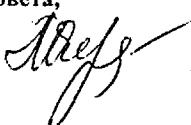
Ведущая организация: Московская Государственная академия тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова

Защита состоится «10» октября 2006 года в 11 часов на заседании
диссертационного Совета К002.021.01 в Институте Общей и неорганической
химии им. И. С. Курнакова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, В-71,
Ленинский проспект д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы РАН г. Москва Ленинский проспект д.31

Автореферат разослан « » сентября 2006 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета,
Кандидат химических наук, доцент



Л. И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фосфаты трехзарядных катионов представляют собой соединения, интересные как в теоретическом, так и в прикладном аспекте. На раннем этапе исследовались условия синтеза, строение и физические свойства ортофосфатов простейшего состава $M^{III}PO_4$. Более поздние исследования ортофосфатов развивались, в основном, в направлении усложнения их катионного состава. В связи с поиском новых сегнето-, пьезоэлектриков, лазерных и люминесцентных материалов, сорбентов и катализаторов внимание исследователей в последнее двадцатилетие уделялось характерным для трехзарядных катионов двойным ортофосфатам состава $M_3^{I}M^{III}(PO_4)_2$ и $M_3^{I}M^{III}_2(PO_4)_3$. В настоящее время, наряду с продолжением исследований двойных ортофосфатов, изучается возможность модификации анионной части соединений. К представителям нескольких групп соединений со сложной анионной частью относятся фосфаты, а также их аналоги (арсенаты, ванадаты) в составе которых EO_4^{3-} - группы сочетаются с F^- , OH^- и EO_4^{X-} ($E = As, V, Cr, Mo, W, S$) – анионами. Изменение размерных характеристик катионов и анионов позволяет синтезировать принципиально новые по составу, строению и свойствам сложные фосфаты и существенно расширить области их применения.

В настоящей работе продолжены поиск новых сложных ортофосфатов с видоизмененной анионной частью и изучение условий их образования и строения, в частности фосфатов M^{I-} - и M^{III-} -катионов со сложной анионной частью - молибдат-фосфатов и вольфрамат-фосфатов, в составе которых изменялось сочетание $M^I(Li-Rb, Ag)$ - и $M^{III}(Ga, In, Sc, Y, La-Lu)$ - катионов. Исследование этих соединений представляет несомненный интерес, как в теоретическом, так и в прикладном плане, поскольку замещение PO_4^{3-} на MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} приводит к образованию новых структур. В связи с этим полученные сложные фосфаты также должны обладать ионопроводящими, люминесцентными и другими полезными свойствами. До начала настоящей работы были известны сведения об одном представителе таких соединений- $Na_2Y(MoO_4)(PO_4)$.

Целью работы является синтез новых сложных молибдат(вольфрамат)-фосфатов M^{I-} и M^{III-} -катионов; выявление влияния природы и размера одно- и трехзарядных катионов, а также размерных характеристик и сочетания EO_4^{2-} - и EO_4^{3-} -

тетраэдрических анионов на возможность образования, кристаллическую структуру и свойства соединений состава $M^I_2M^{III}(\mathcal{E}O_4)^2(\mathcal{E}'O_4)^3$ ($M^I = Li-Rb, Ag$; $M^{III} = La-Lu, Y, In, Sc, Ga$; $\mathcal{E} = Mo, W, S$; $\mathcal{E}' = P, As, V$) и перспектив их практического использования.

Научная новизна работы. В результате выполненного исследования:

- разработан способ синтеза новых сложных молибдат-фосфатов и вольфрамат-фосфатов на основе твердофазного взаимодействия двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей исходных реагентов и впервые получены новые соединения состава $M^I_2M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$ ($M^I = Na-Rb$; $M^{III} = Nd-Lu, Y$);
- определены кристаллографические характеристики и установлены их зависимости от радиусов M^I - и M^{III} -катионов и методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры 12 соединений;
- выявлено влияние природы и размера катионов, а также размерных характеристик тетраэдрических анионов на формирование соединений, принадлежащих одному структурному типу - $Na_2Yb(MoO_4)(PO_4)$, выявлены особенности перехода исходной каркасной структуры типа ксенотима(YPO_4) в структуру слоистого типа при видоизменении катионной и анионной частей соединений;
- установлен инконгруэнтный характер плавления молибдат-(вольфрамат)-фосфатов, температура их инконгруэнтного плавления повышается с увеличением радиуса однозарядного катиона;
- определены термодинамические характеристики ($C_p(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$) 4-х молибдат-фосфатов одно- и трехзарядных катионов при стандартных условиях.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследований по синтезу, определению структуры и свойств сложных фосфатов M^I - и M^{III} -катионов, в составе которых сочетаются две тетраэдрические группировки (PO_4 и $MoO_4(WO_4)$).
2. Установление взаимосвязи структур молибдат(вольфрамат)-фосфатов M^I - и M^{III} -катионов со структурами ихmonoанионных предшественников - ортофосфатов трехзарядных катионов.
3. Установление взаимосвязи состав – строение – свойство в рядах изоструктурных соединений $M^I_2M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$.
4. Результаты определения термодинамических характеристик ($C_p(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$) 4-х молибдат-фосфатов M^I - и M^{III} -катионов при стандартных условиях.

Поскольку разница в размерах молибдат- и вольфрамат-анионов минимальна, то полученные сложные вольфрамат-фосфаты РЭ состава $M^{I,II}M^{III}(WO_4)(PO_4)$ изоструктурны между собой и молибдат-фосфатам $M^{I,II}$ - катионов. Расчет параметров элементарных ячеек вольфрамат-фосфатов одно- и трехзарядных катионов проводился в предположении ромбической сингонии (табл.2). В изменении кристаллографических параметров $M^{I,II}M^{III}(WO_4)(PO_4)$ в подгруппах натрия, калия и рубидия наблюдаются те же закономерности, отмеченные для молибдат-фосфатов: небольшое изменение параметра "а" и значительное линейное изменение параметров "b" и "c" и, особенно, объема элементарной ячейки с уменьшением радиуса трехзарядного катиона. Уточнена структура $Na_2Lu(WO_4)(PO_4)$ (Пр. гр. $Ibca$, $Z=8$; $R_p=3.71\%$, $R_{wp}=4.73\%$)

3.4. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $M^{I,II}M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$

ИК-спектроскопия. В соответствии с корреляционной схемой, которая выражает отношения между представлениями внутренних колебаний в тетраэдрическом ионе с симметрией Td и в ионе в позиции с симметрией C_2 , а также учитывает фактор-группу D_{2h} пространственной группы кристаллической решетки сложных молибдат(вольфрамат)-фосфатов, представление внутренних колебаний тетраэдрического иона будет иметь вид:

$$G_{\text{вн}} = 5B_{1u}(\text{ИК}) + 4B_{2u}(\text{ИК}) + 4B_{3u}(\text{ИК}) + 5A_g(\text{КР}) + 5B_{1g}(\text{КР}) + 4B_{2g}(\text{КР}) + 4B_{3g}(\text{КР})$$

Применение фактор-группового анализа показало, что при переходе от неискаженных свободных тетраэдрических анионов PO_4 и WO_4 ($\mathcal{E}=\text{Mo, W}$) к связанным анионам в кристаллической решетке $M^{I,II}M^{III}(\mathcal{E}O_4)(PO_4)$ должна наблюдаться 31 полоса поглощения (в ИК-спектрах активны только 13 из них) при учете резонансного взаимодействия и 9 полос при его отсутствии (с учетом только site-симметрии). Поскольку число кристаллографически независимых тетраэдрических анионов в структурах молибдат- и вольфрамат-фосфатов одинаково, то характер расположения полос поглощения сходен для всех изучаемых соединений.

Для ИК-спектров всех исследуемых соединений характерно наличие полос, отвечающих следующим колебаниям: симметричному валентному колебанию $\nu_1A_1(v_s)$ в области 980-1020 cm^{-1} для PO_4 и 873-896 cm^{-1} для MoO_4 , трижды вырожденному антисимметричному валентному колебанию $\nu_3F_2(v_{as})$ 914-1110 cm^{-1}

(PO_4) и 772 - 860 cm^{-1} (MoO_4), трижды вырожденному антисимметричному деформационному колебанию $v_4\text{F}_2(\delta_{as})$ в области 528-624 cm^{-1} (PO_4)(для MoO_4 эти колебания располагаются в области ниже 400 cm^{-1}).

Характер расщепления полос поглощения тетраэдрических анионов свидетельствует о достаточно сильном диполь - дипольном взаимодействии между анионами MoO_4^{2-} и о практическом отсутствии его между фосфатными тетраэдрами, что согласуется с их расположением в структуре.

Люминесцентная спектроскопия. Исследование фотолюминесценции было выполнено для $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Eu}(\text{Mo(W)O}_4)(\text{PO}_4)$ и $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Tb}(\text{Mo(W)O}_4)(\text{PO}_4)$. Были сняты их спектры возбуждения в области 200-450 нм и отмечены максимальные полосы возбуждения молибдена(254 нм), европия (392 нм) и тербия (380 нм). При этих длинах волн возбуждения и регистрировали спектры люминесценции. В спектрах присутствуют следующие максимумы, соответствующие переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ в области 580-825 нм (Eu); $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4-^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_4-^7\text{F}_2$ в области 480-680 нм(Tb). Максимальной интенсивностью обладают переходы $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ (Eu) и $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$ (Tb). Увеличение радиуса трехзарядного катиона практически не влияет на интенсивность излучения. Исследование люминесценции твердых растворов $\text{K}_2\text{Ln}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{Ln}=\text{Dy, Gd}$) показало, что максимальной интенсивностью обладает соединение с максимальным содержанием европия. Отмечена практически полная передача энергии от иона гадолиния на ион европия, чего не наблюдается в аналогичных соединениях диспрозия.

3.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛИБДАТ-ФОСФАТОВ $\text{M}^{\text{I}}\text{- и M}^{\text{III}}\text{-КАТИОНОВ}$

Для определения термодинамических характеристик процесса образования $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ из Na_2MoO_4 и LuPO_4 было выполнено измерение низкотемпературной теплоемкости этих соединений методом адиабатической калориметрии. Кривая низкотемпературной теплоемкости молибдат-фосфата натрия-лютеция (рис.3а) характеризуется наличием аномалии, соответствующей фазовому превращению при 40 К. Судя по большой величине энтропии фазового превращения ($\Delta_r\text{S}=12.38$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$; $\Delta_r\text{H}=0.403$ кДж моль $^{-1}$), оно может быть связано с ориентационным разупорядочением ионов.

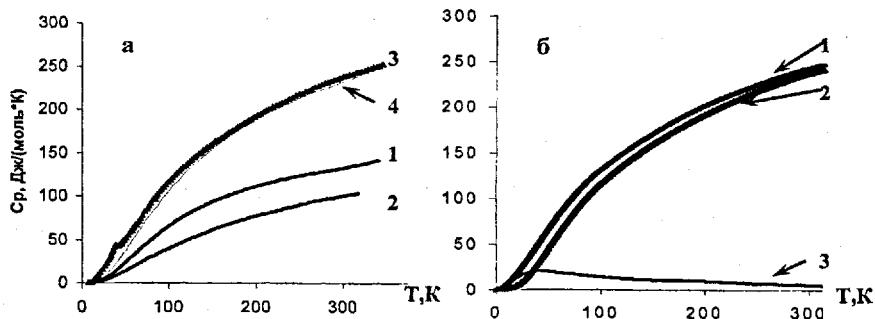
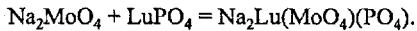


Рис.3. Кривые теплоемкостей Na_2MoO_4 (1), LuPO_4 (2), а также их сумма(4) и $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (3)(а); кривые теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (1), $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (2) в области 5-330К и аномалия Шоттки $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (3)(б).

При сложении значений низкотемпературных теплоемкостей Na_2MoO_4 (1) и LuPO_4 (2) в области 5-330К получена кривая(4), хорошо описывающая ход кривой теплоемкости $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (3).

На основании полученных данных по низкотемпературной теплоемкости этих соединений была рассчитана энтропия реакции:



Величина, рассчитанная в результате выполнения настоящего исследования, равна 28.4 Дж/(моль·К). Она существенно отличается от величины 1.7 Дж/(моль·К), вычисленной по литературным данным[2].

Для определения характера взаимодействия между исходными компонентами при получении $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ было проведено термическое исследование эквимолярной смеси молибдата натрия и фосфата лютения. На кривой нагревания реакционной смеси четко прослеживаются рефлексы, соответствующие фазовым переходам, наблюдающимся у молибдата натрия. Взаимодействие между исходными компонентами реакции начинается при температуре 550°C и протекает вплоть до плавления. Температура перехода в расплавленное состояние смеси ниже, чем у индивидуального соединения.

Теплоемкости $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ и $\text{Na}_2\text{Tb}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$, характеризуются наличием аномалии Шоттки (рис.3б), вызванной расщеплением Штарковских уровней под действием кристаллического поля. Эта аномалия имеет вид кривой с

размытым максимумом. Экспериментальные значения низкотемпературных теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ и $\text{Na}_2\text{Tb}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ достаточно близки. Следовательно, изменение радиуса трехзарядного катиона, содержащего неспаренные электроны, мало влияет на значение теплоемкостей этих соединений (табл.3). Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Tb}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ и $\text{K}_2\text{Tb}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ также достаточно близки и в этом случае замена иона натрия на более крупный ион калия не приводит к значительному изменению теплоемкости этих соединений.

Таблица 3

Стандартные значения термодинамических величин исследованных соединений

| Соединение | $C_p^\circ(T)$ | $S^\circ(T)$ | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ |
|--|-----------------|-----------------|---------------------------|
| | Дж/(моль·К) | | кДж/моль |
| $\text{Na}_2\text{TbPO}_4\text{MoO}_4$ | 240.8 ± 0.5 | 307.4 ± 0.6 | 44.96 ± 0.09 |
| $\text{Na}_2\text{ErPO}_4\text{MoO}_4$ | 243.0 ± 0.5 | 312.7 ± 0.6 | 45.28 ± 0.09 |
| $\text{Na}_2\text{LuPO}_4\text{MoO}_4$ | 237.7 ± 0.5 | 278.1 ± 0.5 | 42.33 ± 0.08 |
| $\text{K}_2\text{TbPO}_4\text{MoO}_4$ | 242.9 ± 0.5 | 318.5 ± 0.6 | 45.89 ± 0.09 |
| Na_2MoO_4 | 132.3 ± 0.3 | 149.9 ± 0.3 | 23.83 ± 0.05 |
| LuPO_4 | 100.1 ± 0.2 | 99.7 ± 0.2 | 16.43 ± 0.03 |

Все $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ плавятся инконгруэнтно в интервале температур 800–900°C. Значения их температур, энталпии и энтропии инконгруэнтного плавления близки по значениям. Сравнение температур эффектов, выявленных на кривых охлаждения, со значениями температур банка данных ИВТАНТЕРМО[2] показало, что они соответствуют температурам фазовых превращений молибдата натрия. По результатам РФА полученный после плавления образец $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ представляет собой смесь молибдата натрия и фосфата лютения.

Были уточнены величины энталпий и температурные интервалы фазовых переходов молибдата натрия и калия. Для Na_2MoO_4 отмечены завышенные значения температур фазовых переходов в сравнении с данными[3]. При этом температура перехода в расплав совпадает, но энталпия этого процесса, вычисленная по нашим результатам, значительно ниже, чем представленная в литературе. Для молибдата калия выявлены близкие значения температур фазовых переходов и плавления в сравнении с данными[3]. Однако энталпии 1-го и 2-го фазовых превращений

отличаются от теоретических значений на порядок (-37.4Дж/г и -3.51Дж/г; -4.3Дж/г и -41.1 Дж/г).

Плавление $K_2Lu(MoO_4)(PO_4)$ сопровождается разложением соединения на исходные компоненты, это подтверждает кривая повторного нагревания, которая содержит те же эндотермические эффекты, которые фиксировались при первоначальном нагревании. При охлаждении расплава происходит частичное взаимодействие K_2MoO_4 и $M^{III}PO_4$ с образованием исходной фазы.(на рентгенограмме присутствуют рефлексы трех соединений) Для рубидиевых молибдат(вольфрамат)-fosфатов в пределах 1000°C не отмечаются эффекты, соответствующие их плавлению.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования дополняют имеющиеся в литературе сведения о сложных фосфатах одно- и трехзарядных катионов с замещенной анионной частью и позволяют четко определить факторы, влияющие на устойчивость соединений состава $M^I_2M^{III}(\mathcal{E}O_4)^2(\mathcal{E}'O_4)^3$ со слоистой структурой.

Влияние природы и размерных характеристик однозарядных катионов проявляется в том, что удается получить только натриевые, калиевые и рубидиевые производные. Несмотря на большую разницу ионных радиусов Na, K, Rb (1.02-1.61Å), все синтезированные соединения изоструктурны. Координационное окружение M^I -катиона по кислороду должна быть не менее 6. При уменьшении к.ч. или, соответственно, ионного радиуса однозарядного катиона (Li) соединения состава $M^I_2M^{III}(\mathcal{E}O_4)^2(\mathcal{E}'O_4)^3$ не образуются. Не удается получить и производные серебра, хотя по размерным характеристикам оно близко натрию. По всей видимости, различия в электронном строении и низкая температура плавления молибдата серебра (550°C) не позволяют осуществить синтез $Ag_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$.

Размерные характеристики трехзарядных катионов оказывают влияние на количество представителей в рядах изоструктурных соединений. Соединения $M^I_2M^{III}(\mathcal{E}O_4)^2(\mathcal{E}'O_4)^3$ могут быть получены только для f-элементов и d-элементов с большим ионным радиусом (Bi). Производные трехзарядных катионов d-элементов с ионным радиусом, меньшим, чем у лютения (In, Sc, Ga), не образуются. Молибдат(вольфрамат)-фосфаты натрия получены в ряду соединений РЗЭ от гадолиния до лютения, включая иттрий. Ряды калиевых и рубидиевых производных

расширяются вплоть до исодима. При увеличении радиуса редкоземельного катиона соединения $M^{I_2}M^{III}(Mo(W)O_4)^2(PO_4)$ ($M^{III}=La-Pr$) не образуются.

На формирование соединений определяющее влияние оказывает и природа тетраэдрических анионов. Важной особенностью тетраэдрических анионов, входящих в состав $M^{I_2}M^{III}(EO_4)^2(E'O_4)^3$, является существенная разница в их размерах. Так, в молибдат(вольфрамат)-фосфатах она составляет 0.24(0.25) Å. При уменьшении этой разницы за счет увеличения размера трехзарядного аниона (VO_4 , AsO_4) или уменьшения размера двухзарядного аниона (SO_4) соединения со структурой типа $Na_2Yb(MoO_4)(PO_4)$ не образуются.

Структура молибдат(вольфрамат)-фосфатов является производной от структуры ксенотима (YPO_4), характерной для ортофосфатов РЗЭ второй половины ряда. В структуре ксенотима каркасного типа можно выделить слои в плоскостях ac и bc из цепочек $M^{III}O_8$ -полиэдров, объединенных между собой ребрами PO_4 -тетраэдров. В результате вхождения в структуру катионов щелочных металлов происходит разрыхление исходного каркаса и образование слоистых структур с сохранением изолированных $M^{III}O_8$ -полиэдров, характерных для глазеритоподобных и арканитоподобных $M^{I_3}M^{III}(PO_4)_2$, или цепочек $M^{III}O_8$ -полиэдров в структурах $M^{I_2}M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$. В случае $Na_2La(PO_4)(S_2O_3)[4]$ слои состоят из объединенных тетраэдрами цепочек LaO_7S_2 . Таким образом, усложнение состава путем введения в исходную структуру ксенотима гетерозарядных анионов приводит к формированию слоистых фаз с сохранением цепочечного элемента структуры из полизедров РЗЭ.

В структурах молибдат(вольфрамат)-фосфатов выявляется понижение симметрии элементарной ячейки в сравнении с родоначальником этой группы соединений- ксенотимом от тетрагональной до ромбической сингонии. При этом сохраняется I-центрировка элементарной ячейки. Происходит кратное увеличение параметров a (18.0-20.5 Å) и b (12.0-12.5) с сохранением величины параметра c (6.753-7.095) в сравнении с кристаллографическими параметрами фосфатов со структурой ксенотима ($a=6.792-6.94$ и $c=5.95-6.068$).

Небольшое расщепление полос излучения в спектрах люминесценции подтверждает данные РСТА о наличии центра симметрии в структурах молибдат(вольфрамат)-фосфатов. Отсутствие эффекта концентрационного тушения люминесценции поможет достигнуть большой концентрации активных центров

люминесценции на единицу площади, что в дальнейшем позволит их использовать в качестве основы для создания новых люминофоров.

Поскольку структуры относятся к слоистому типу, то можно предположить наличие подвижности ионов в межслоевом пространстве. Однако рассчитанные по измерению электропроводности соединений $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{III}} = \text{Dy, Lu})$ величины их ионной проводимости ($1.8\text{-}7.6 \cdot 10^7$ (320 К) – $8.1\text{-}15.0 \cdot 10^4$ См/см (1000 К)) не позволяют отнести их к материалам с высокой ионной проводимостью. Ионная проводимость $\text{K}_2\text{Dy}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ на три порядка ниже соответствующего натриевого производного ($1.74 \cdot 10^{-10}$ (320 К) – $6.42 \cdot 10^{-7}$ См/см (1000 К)). Увеличение размеров однозарядного катиона приводит к уменьшению проводимости.

При усложнении состава происходит понижение температуры термической устойчивости соединений. Температура плавления ортофосфатов РЗЭ достигает 2000°C, в то время как температурный интервал устойчивости $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{Mo(W)O}_4)(\text{PO}_4)$ для натриевых и калиевых производных не превышает 1000°C ($\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)[4]$ –313°C). Для перевода в расплав соединений с очень прочной каркасной структурой требуются более высокие температуры, чем для соединений со слоистой структурой. Увеличение термической устойчивости в ряду Na-K-Rb, по-видимому, объясняется повышением к.ч. щелочного катиона и увеличением за счет этого количества связей $\text{M}^{\text{I}}\text{-O}$, на разрыв которых требуется более высокая температура.

Полученные данные о влиянии различных факторов на устойчивость соединений состава $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ЭO}_4)^2(\text{Э'О}_4)^3$ (размер и природа одно- и трехзарядных катионов, а также двух- и трехзарядных тетраэдрических анионов) позволяют в дальнейшем прогнозировать и осуществлять получение новых материалов на основе соединений со структурой слоистого типа, производных минерала ксенотима. Полученные новые молибдат(вольфрамат-)фосфаты могут быть в дальнейшем использованы как основа для создания новых люминофоров, поскольку люминофоры на основе соединений со структурой ксенотима уже созданы.

Выводы:

1. Разработан способ синтеза сложных молибдат(вольфрамат)-фосфатов одно- и трехзарядных катионов состава $M_2^I M^{III} (Mo(W)O_4)(PO_4)$ ($M^I = Na-Rb$; $M^{III} = La-Lu, Y$), синтезированы и охарактеризованы рентгенографически 39 новых соединений.
2. Методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры 12 представителей этой группы соединений. Все полученные соединения изоструктурны, кристаллизуются в ромбической сингонии (пр.гр. I_{bc}) и имеют слоистый тип структуры. Слои сформированы из цепочек $M^{III}O_8$ -полиэдров, объединенных PO_4^4- и $Mo(W)O_4$ -тетраэдрами. Однозарядные катионы располагаются в межслоевом пространстве.
3. Установлена зависимость изменения параметров элементарных ячеек от радиуса одно- и трехзарядного катиона: параметр "a" сильно увеличивается (на $\sim 2.4\text{\AA}$) в ряду $Na-K-Rb$, а параметры "b" и "c" уменьшаются (на 0.5 \AA и 0.25 \AA соответственно) в ряду $Nd-Lu$.
4. Выявлено, что на формирование соединений $M_2^I M^{III} (\mathcal{E}O_4)^2 (\mathcal{E}'O_4)^3$ структурного типа $Na_2 Yb(MoO_4)(PO_4)$ оказывает влияние природа одно- и трехзарядных катионов (размер и электронное строение), а также размерные характеристики тетраэдрических анионов. Определены пределы существования соединений этого структурного типа в рядах патриевых ($Gd-Lu, Y$), калиевых и рубидиевых ($Nd-Lu, Y$) производных.
5. Показано, что в случаях 1) $M^I = Li, Ag$; $M^{III} = La, Nd, Er, Y$, $\mathcal{E} = Mo$, $\mathcal{E}' = P$; 2) $M^I = Na$, $M^{III} = La-Pr, In, Sc, Ga$, $\mathcal{E} = Mo$, $\mathcal{E}' = P$; 3) $M^I = Na$, $M^{III} = La, Nd, Er, Y$, $\mathcal{E} = S$; $\mathcal{E}' = P$; 4) $M^I = Na, K$, $M^{III} = Gd, Dy, Y$, $\mathcal{E} = Mo$, $\mathcal{E}' = As, V$ соединения состава $M_2^I M^{III} (\mathcal{E}O_4)^2 (\mathcal{E}'O_4)^3$ не образуются.
6. Установлено, что соединения $M_2^I M^{III} (MoO_4)(PO_4)$ термически устойчивы до $800^\circ C$. Температуры их инконгруэнтного плавления возрастают с увеличением радиуса однозарядного катиона.
7. Впервые исследована низкотемпературная теплоемкость, рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($C_p^\circ(T), S^\circ(T), H^\circ(T) - H^\circ(0)$) $LuPO_4$, а также термодинамические характеристики 4-х молибдат-фосфатов.

Обнаружено наличие аномалий теплоемкости и вычислена невысокая энтропия образования $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ при стандартных условиях.

8. Выявлено, что производные Eu^{3+} и Tb^{3+} обладают люминесцентными свойствами и могут быть использованы для создания новых люминофоров с красным и зелеными цветом свечения

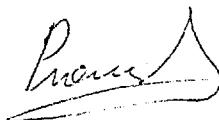
Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Рюмин М. А., Невидимов А. В., Шведене Н. В., Пушкина Г. Я., Бубенцова М. Н., Комиссарова Л. Н. Химический анализ сложных молибдат-фосфатов редкоземельных элементов в сочетании с натрием.// Вестник Московского университета. Сер. 2 «Химия». 2004. Т.45. №4. С. 258-266.
2. Novoselov A., Ryumin M., Pushkina G., Spiridonov F., Zimina G., Komissarova L., Pajaczkowska A. Synthesis, single crystal growth and thermodynamic properties of $\text{SrNdAlO}_4\text{-CaNdAlO}_4$ solid solutions. // Crystal Research and Technogy. 2005. Vol. 40. No 4/5. P.405-409.
3. Комиссарова Л. Н., Рюмин М. А., Пушкина Г. Я., Зимина Г. В., Новоселов А. В., Паячковская А., Борик М. А., Ильинский А. Л. Термодинамические свойства твердых растворов в системе $\text{CaNdAlO}_4\text{-SrNdAlO}_4$. // Неорган. Материалы. 2005. Т.41. №8. С.1-4.
4. Комиссарова Л. Н., Рюмин М.А., Бобылев А.П., Жижин М.Г., Данилов В.П. Синтез и кристаллическая структура новых сложных молибдат-фосфатов иттербия $\text{M}_2^I\text{Yb}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{M}^I = \text{K}, \text{Na}$). // Журн. неорган. химии. 2006. Т.51. №3. С.350-357.
5. Рюмин М.А. Синтез молибдат-фосфатов РЗЭ и натрия (РЗЭ-Gd-Yb, Y). // Тез. докл. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2003», секция Химия. Москва. Т. 2. С. 241.
6. Рюмин М.А. Синтез и свойства молибдат-фосфатов РЗЭ и натрия (РЗЭ-Tb - Lu, Y). // Тез. докл. Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2004». Москва. Т. 2. С. 29.
7. Novosselov A., Ryumin M., Pushkina G., Spiridonov F., Zimina G., Komissarova L., Pajaczkowska A. The synthesis, single crystal growth and thermodynamic properties of $\text{SrNdAlO}_4\text{-CaNdAlO}_4$ solid solutions. // International Conference on Solid State Crystals – Material Science and Applications. Poland. 2004. Book of abstracts. B 43.
8. Novosselov A., Zimina G., Pajaczkowska A., Ryumin M., Komissarova L. Crystal growth and thermodynamic properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{NdAlO}_4$ solid solution.// 14th International conference on ternary and multinary compounds. Denver. Colorado. USA. 2004. Book of abstracts. P. 29.
9. Рюмин М.А., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Голушкина Л.Н., Шарпатая Г.А., Данилов В.П., Комиссарова Л.Н., Смирнова Н.Н. // Синтез, структура и термодинамические свойства сложных молибдат-фосфатов состава $\text{Na}_2\text{Ln}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{Ln}=\text{Gd-Lu, Y}$). Тез. докл. 41 Всероссийской конференции по проблемам математики информатики физики и химии. Химические секции. Москва. РУДН. 2005. С. 31.

10. Рюмин М.А., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Голушкина Л.Н., Шарпата Г.А., Данилов В.П., Комиссарова Л.Н., Смирнова Н.Н. Термодинамические свойства сложных молибдат-фосфатов редкоземельных элементов состава $Na_2Ln(MoO_4)(PO_4)$ ($Ln=Gd-Lu, Y$). // Тез. докл. 15-ой международной конференции по химической термодинамике в России. Москва. 2005. С.221.
11. Рюмин М.А., Тюрин А.В., Данилов В.П., Комиссарова Л.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. Термодинамические свойства сложных молибдат-фосфатов редкоземельных элементов состава $Na_2Ln(MoO_4)(PO_4)$ ($Ln=Gd-Lu, Y$). // Тез. докл. 5 школы "Актуальные проблемы современной перганической химии и материаловедения". Звенигород. 2005. С.71.
12. Игоныкина В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. Синтез и некоторые свойства двойных молибдат-фосфатов щелочных металлов (Na, K) и редкоземельных элементов (Gd, Dy, Y). // Тез. докл. 5 школы "Актуальные проблемы современной перганической химии и материаловедения". Звенигород. 2005. С.27.
13. Рюмин М.А., Комиссарова Л. Н. Новые соединения со слоистой структурой состава $M^{I,II}_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$. // Тез. докл. Международной конференции молодых ученых фундаментальным наукам «Ломоносов-2006». Москва. 2006. Т. 2. С. 87.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Amara, Ben Dabbabi. // Structure du Molybdophosphate d'Yttrium et Sodium $Na_2Y(PO_4)(MO_4)$.// Acta Cryst. 1987. C43, P.616-618.
2. В.С. Иориш, П.И. Толмач. Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием метода аппроксимирующего сплайна // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583-2587.
3. Термодинамические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНИТИ. 1981. Вып. X. Ч.1,2,3.
4. Жижкин М.Г. Сложные ортофосфаты $Na(K)-In, Y, P3O$. Синтез и кристаллическая структура.: Дис. канд. хим. наук. М. МГУ. 2002. 167 с.



Практическая значимость работы. Полученные сведения об условиях образования, кристаллических структурах и свойствах изученных соединений могут быть использованы при синтезе новых сложных фосфатов с видоизмененной анионной частью со слоистым типом структуры, перспективных в прикладном плане. Рентгенографические данные по 6 соединениям включены в порошковую базу данных JCPDS PDF-2 с высшим знаком качества и могут быть использованы в качестве справочного материала при проведении рентгенофазового анализа и построения фазовых диаграмм. Полученные новые соединения $M_2^{I_2}Eu(\text{ЭO}_4)(\text{PO}_4)$ и $M_2^{I_2}\text{Tb}(\text{ЭO}_4)(\text{PO}_4)$ ($M^I=\text{Na-Rb}$, $\text{Э}=\text{Mo,W}$) могут быть основой для создания новых люминофоров.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были доложены на Международных конференциях по фундаментальным наукам для студентов и аспирантов "Ломоносов 2003, 2004, 2006" (Москва. 2003, 2004, 2006 гг.); 41^{ая} Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва. 2005); 15^{ая} Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва. 2005); 5^{ая} школе "Актуальные проблемы современной нерганической химии и материаловедения" (Звенигород. 2005); Международной конференции по росту кристаллов (Закопане. Польша. 2004). Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях и 9 тезисах докладов.

Структура и объем работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (190 наименований) и приложения. Диссертация изложена на 162 страницах печатного текста (7 страниц приложения) и содержит 59 рисунков и 41 таблицу, включая 10 рисунков и 2 таблицы приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во введении обоснована актуальность и цель проведенных исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В этой главе представлены сведения по методам синтеза структурам и свойствам двойных по катиону фосфатов и молибдатов одно- и трехзарядных катионов, а также соединений, имеющих в своем составе две тетраэдрические группы ЭO_4^X . Особое внимание уделено особенностям строения двойных фосфатов

$M^I_3M^{III}(PO_4)_2$ и $M^I_3M^{III}_2(PO_4)_3$ ($M^I=Na, K$; $M^{III}=Fe, Sc, Y, La-Lu$), а также двойных молибдатов(вольфраматов) $M^I M^{III}(Mo(W)O_4)$ и $M^I_3M^{III}(Mo(W)O_4)_4$ ($M^I = Na, K$; $M^{III}= In, Sc, Y, La-Lu$) в зависимости от состава соединений. Показана перспективность их практического использования. Отмечено, что исследования производных одно- и трехзарядных катионов с двумя гетерозарядными тетраэдрическими анионами фрагментарны и весьма малочисленны. Обоснованы выбор объектов и направление исследования. В соответствии с целями и задачами настоящей работы показана необходимость разработки способа синтеза новых сложных молибдат(вольфрамат)-фосфатов натрия-рубидия – Y, РЗЭ состава $M^I_2M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$, исследования условий их образования, строения и свойств, поскольку эти данные важны для поиска новых материалов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. ИСХОДНЫЕ РЕАКТИВЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных реагентов использовали следующие соединения: оксиды $M^{III}_2O_3$, $M^{III}=Ga, Sc, In, Y$ и РЗЭ ($La-Lu$) 99.9% х.ч. или $MPO_4(Y, La-Lu)$; MoO_3 (х.ч.) или $MoO_3 \cdot H_2O$ (х.ч.); WO_3 (х.ч.); гидроксиды, KOH (х.ч.), $NH_3 \cdot H_2O$ (13.48M, х.ч.); карбонаты $M^I_2CO_3$: $M^I = K, Rb$ (ч.д.а.); молибдат(вольфрамат)-натрия, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (х.ч.), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (х.ч.), гидрофосфаты: KH_2PO_4 (ч.д.а.), $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а.); фосфорная кислота: 85% H_3PO_4 , (х.ч.).

Химический анализ. Определение редкоземельных элементов и фосфора проводили спектрофотометрически, используя комплексы с Арсеназо III и ванадиевомолибденовым реагентом, соответственно. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 (толщина кюветы $l=1$ см). Для определения натрия и калия был выбран метод фотометрии пламени, используя пламенный автоматический фотометр ФПА-2 (Россия). Определение молибдена проводили амперометрическим титрованием на установке ПАТ (Россия). В качестве индикаторного электрода служил графитовый стержень, импрегнированный парафином, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВП-1М3.

Рентгенографические методы. Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов выполняли на порошковых дифрактометрах SHIMADZU XRD-6000 ($CuK_{\alpha\text{ор}}$ - излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, графитовый

монохроматор, геометрия на отражение), HUBER (CuK α_1 - излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, германевый монохроматор, геометрия на прохождение), ДРОН ЗМ (CoK $\alpha_{\text{ср}}$ - излучение, $\lambda = 1.7886 \text{ \AA}$, Fe- фильтр, геометрия на отражение). Съемку проводили в интервале углов $2\Theta = 5-60^\circ$ с шагом 0.02° . Эффективное время съемки в точке составляло 1–5 сек. Для обработки рентгеновских дебаевских спектров использовали программы PROFAN, TREOR-90 и пакеты программ POWDER, STOE WINXPOW и базу данных JCPDS PDF-1 и PDF-2 (Set 1-85).

Рентгеноструктурный анализ. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом дифрактометре STOE (CuK α - излучение, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, Ge-монохроматор, геометрия на просвет), в интервале углов $2\Theta = 5-110^\circ$ с шагом 0.01° . Эффективное время съемки в точке составляло ~ 10 сек. Внешним стандартом служил оксид алюминия (корунд). Полнопрофильное уточнение кристаллических структур методом Ритвельда проводили с применением программ RIETAN-94, MRIA и JANA2000.

Спектроскопические методы. **ИК-спектроскопия.** Для получения ИК-спектров образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле, гексахлорбутадиене или таблеток с КВг, использовали спектрометр PE-1600 FTIR (Perkin Elmer). ИК-спектры снимали в области $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

Исследование методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГЛИ) проводили на двухканальной высокочувствительной установке. Источником излучения был лазер ЛТИ-ПЧ-7 с длиной волны 1.064 мкм , работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 6.25 Гц , мощностью импульса около 0.5 МВт и длительностью около 12 нс^1 .

Исследование методом люминесцентной спектроскопии проводили на люминесцентном спектрометре PE LS-52. Источником излучения служила ксеноновая лампа. Спектры снимали в области $200-900 \text{ нм}$.

Термический анализ. **Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА)** выполняли с использованием дериватографа Q1500 и термоанализатора NETZSCH STA 449C. Навески веществ составляли $100-150 \text{ мг}$ (Q1500) и $10-20 \text{ мг}$ (NETZSCH STA 449C). Нагревание осуществляли на воздухе в

¹ Эксперимент выполнил Стефанович С.Ю. (кафедра химической технологии Химического факультета МГУ). Интерпретация и обсуждение полученных данных проводилась автором.

интервале температур от 20 до 500°C со скоростью 20 град./мин., а в интервалах 500-900(1100)°C - со скоростью 10 град./мин.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на установке DSC 2000K фирмы Setaram. Определение изменения кривой ДСК проводили циклами "нагревание - охлаждение" от 350 до 1000 °C со скоростью 10°C/мин в инертной динамической газовой среде. Навески веществ составляли 35-85 мг. Калибровка прибора осуществлялась по плавлению металлических стандартов Al и Ag. Сравнение температур полученных эффектов известных соединений сравнивалось со значениями банка данных ИВТАНТЕРМО.²

Адиабатическая калориметрия. Измерения теплоемкости выполнены с помощью автоматизированной теплофизической установки БКТ-3 (АОЗТ «Термис»)³. Исследование проводилось в области температур 10-350K.

Дизелектрические измерения. Проводимость и электрическую емкость измеряли в интервале температур 320-1000K двухконтактным методом с помощью автоматизированного моста переменного тока RCL-метра конструкции ИПУ РАН, работающего в диапазоне частот 1 Гц-1МГц.

3.2. СИНТЕЗ МОЛИБДАТ(ВОЛЬФРАМАТ)-ФОСФАТОВ ОДНО- И ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ

Первоначально был выполнен синтез натриевых производных, из $M^{III}2O_3$ ($M^{III}=$ РЭ), Na_2MoO_4 и $NH_4H_2PO_4$. Хорошо закристаллизованные образцы $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ были получены только после прокаливания смеси исходных реагентов в течение 50 часов при 600°C. В дальнейшем для синтеза молибдат-фосфатов использовали и двухкомпонентную смесь $M^{III}PO_4 \cdot xH_2O$ и Na_2MoO_4 . При варировании мольного состава исходной смеси и изменении температурно-временного режима прокаливания были получены молибдат-фосфаты только одного состава, $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$. Молибдат-фосфаты натрия и РЭ образуют ряд изоструктурных соединений, начиная с гадолиния и кончая лютешием, включая иттрий. Соединения РЭ с ионным радиусом большим, чем у гадолиния(La-Eu), а также других

² Эксперимент выполнил Хорошилов А.В.(ИОНХ РАН). Интерпретация и обсуждение результатов проводилось совместно с автором

³ Эксперимент выполнила Смирнова Н.Н.(НИИ химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского). Интерпретация полученных результатов проводилась автором совместно с Гавричевым К.С.(ИОНХ РАН)

трехзарядных катионов (In,Sc,Ga) с радиусом меньшим, чем у лютения, не образуются.

Синтез молибдат-фосфатов РЗЭ в сочетании с другими однозарядными катионами был выполнен по методике, отработанной на примере производных натрия. В результате этого были получены ряды соединений калия и рубидия. Следует отметить, что соединения калия и рубидия существуют в ряду РЗЭ, начиная с неодима. В этом случае для завершения процесса взаимодействия необходимо повышение температуры до 750-800°C и выдержка не менее 48 часов.

Попытки синтеза производных с другими однозарядными катионами(литий и серебро) не привели к положительным результатам и при прокаливании смесей не наблюдалось образования новых фаз.

При использовании WO_4 -иона были синтезированы отдельные представители новых соединений состава $M^I_2M^{III}(WO_4)(PO_4)$ ($M^I=Na,K,Rb$ и $M^{III}=Nd-Lu, Y$).

Были выполнены несколько серий опытов по синтезу соединений состава, отвечающего формуле $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$, но с замещением MoO_4 - и PO_4 -групп и на другие двух- и трехзарядные тетраэдрические анионы. При замене фосфат-аниона на его ближайший аналог арсенат-анион, а также ванадат-анион новые соединения $M^I_2M^{III}(MoO_4)(AsO_4)$ ($M^{III}=Gd, Dy, Ho, Y; As=As, V$) не образуются, как для натриевых, так и для калиевых производных даже при 750°C и длительном отжиге.

Не удалось заменить молибдат-анион и на меньший по размеру сульфат-анион.

Таким образом, были синтезированы 39 новых представителей сложных фосфатов состава $M^I_2M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$ (табл.1,2). Они относятся к шести группам изоструктурных соединений.

3.3. СТРОЕНИЕ МОЛИБДАТ(ВОЛЬФРАМАТ)-ФОСФАТОВ ОДНО- И ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ СОСТАВА $M^I_2M^{III}(Mo(W)O_4)(PO_4)$

Анализ положения рефлексов на рентгенограммах молибдат-фосфатов натрия и РЗЭ состава $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ($M^{III}=Gd-Lu$), $K_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ($M^{III}=Nd-Lu, Y$) и $Rb_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ($M^{III}=Nd-Lu, Y$) показал большое сходство их между собой. Расчет параметров элементарных ячеек (табл.1) подтверждает изоструктурность всех полученных соединений. В ходе первичного сбора данных были найдены параметры ромбических элементарных ячеек соединений, а не моноклинных, как у $Na_2Y(MoO_4)(PO_4)$, представленного в литературе[1]. Зависимость

кристаллографических параметров $M^{I_2}M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ от радиуса трехзарядного катиона имеет линейный характер (рис.1). В изменении кристаллографических параметров в рядах натриевых, калиевых и рубидиевых производных отмечены следующие закономерности: небольшое изменение параметра "а" и значительное линейное изменение параметров "b" и "c" и особенно объема элементарной ячейки с уменьшением радиуса трехзарядного катиона (рис.1). При увеличении радиуса M^{I_2} - катиона в соединениях с одним тем же РЗЭ существенно увеличивается параметр "a" в ряду Na-K-Rb (максимально 2.43 Å), а изменение параметров "b" и "c" составляет всего лишь ≤ 0.1 Å. Наиболее значительное различие при увеличении радиусов M^{I_2} - и M^{III} - катионов наблюдается в величинах объема элементарной ячейки (1460-1800 Å³).

Согласно условиям погасания ($h+k+l=2n$; $hk0$: h , $k=2n$; $h0l$: h , $l=2n$; $h00$: $h=2n$; $00l$: $l=2n$) структуру соединений $M^{I_2}M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ (M^{I_2} =Na, M^{III} =Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu; M^{I_2} =K, M^{III} =Nd, Sm, Dy, Yb, Lu) уточняли в пространственной группе *Ibca* (№73). Для соединений $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ отмечен нулевой отклик ГВГ ЛИ ($I_{2\omega}/I_{2\omega(SiO_2)}=0.01$ (M^{III} =Gd), 0.02 (M^{III} =Tb-Lu)), который подтверждает выбор центросимметричной ячейки. В качестве исходных позиционных параметров для уточнения кристаллических структур обсуждаемых соединений использовали координаты атомов молибдат-фосфата натрия-иттрия с учетом трансформации из моноклинной в ромбическую сингонию с использованием следующей матрицы перехода:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right\}$$

Молибдат-фосфаты одно- и трехзарядных катионов $M^{I_2}M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ относятся к соединениям со слоистым типом структуры. Атомы РЗЭ в структурах этих соединений (рис. 2а) располагаются в частных позициях, формируя восьмивершинники из атомов кислорода. Полиэдры $M^{III}O_8$, соединяясь между собой через общее ребро из двух атомов кислорода (вдоль оси *c*), образуют зигзагообразные цепочки, чередуя выпуклые и вогнутые части (рис.2б). При этом выпуклая часть одной цепочки полиэдров $M^{III}O_8$ и вогнутая часть соседней цепи соединяются. Посредством ребер PO_4 -тетраэдров соседние цепочки $M^{III}O_8$ -полиэдров объединяются и образуют слой в плоскости *bc*. С уменьшением ионного радиуса происходит небольшое увеличение среднего расстояния $M^{III}-O$ в интервале

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек и факторы достоверности уточнения кристаллических структур $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ (Пр. гр. *Ibca*, $Z=8$)

| M^I | M^{III} | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $V, \text{\AA}^3$ | $R_p, R_{wp}, \%$ |
|-------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Na | Gd | 18.009(2) | 12.278(2) | 6.948(1) | 1536.3(3) | * |
| | Tb | 17.986(3) | 12.203(2) | 6.916(1) | 1517.8(3) | 6.95, 9.25 |
| | Dy | 17.992(1) | 12.155(1) | 6.877(1) | 1504.1(1) | 5.43, 7.45 |
| | Ho | 18.001(1) | 12.116(1) | 6.854(1) | 1494.9(1) | 6.06, 8.13 |
| | Er | 18.010(1) | 12.082(1) | 6.825(1) | 1485.3(1) | 4.48, 5.77 |
| | Tm | 18.012(2) | 12.053(1) | 6.803(1) | 1476.8(3) | * |
| | Yb | 18.008(1) | 12.026(1) | 6.774(1) | 1467.1(1) | 6.52, 9.35 |
| | Lu | 18.018(1) | 11.997(1) | 6.753(1) | 1459.9(1) | 7.03, 9.20 |
| K | Nd | 19.762(1) | 12.445(1) | 7.065(1) | 1737.9(1) | 6.11, 8.93 |
| | Sm | 19.747(1) | 12.334(1) | 6.998(1) | 1704.5(1) | 5.95, 8.94 |
| | Eu | 19.730(3) | 12.293(2) | 6.979(2) | 1692.7(4) | * |
| | Gd | 19.695(3) | 12.264(2) | 6.959(2) | 1680.9(5) | * |
| | Tb | 19.667(5) | 12.204(2) | 6.916(2) | 1660.0(5) | * |
| | Dy | 19.630(1) | 12.173(1) | 6.894(1) | 1648.2(1) | 5.43, 7.45 |
| | Ho | 19.603(2) | 12.150(1) | 6.884(1) | 1639.5(2) | * |
| | Y | 19.715(1) | 12.135(6) | 6.867(3) | 1642.9(3) | * |
| | Er | 19.650(4) | 12.107(3) | 6.852(2) | 1630.1(5) | * |
| | Tm | 19.680(3) | 12.089(3) | 6.836(2) | 1626.3(2) | * |
| | Yb | 19.679(1) | 12.064(1) | 6.807(1) | 1616.2(1) | 6.52, 9.35 |
| | Lu | 19.594(1) | 12.051(1) | 6.790(1) | 1603.3(1) | 7.03, 9.20 |
| Rb | Nd | 20.409(4) | 12.438(1) | 7.095(5) | 1801.1(3) | * |
| | Eu | 20.433(1) | 12.326(1) | 7.007(1) | 1764.8(1) | * |
| | Gd | 20.442(6) | 12.309(6) | 7.000(4) | 1761.1(6) | * |
| | Y | 20.438(3) | 12.252(2) | 6.957(1) | 1742.2(3) | * |
| | Yb | 20.379(6) | 12.179(1) | 6.912(1) | 1715.7(6) | * |
| | Lu | 20.344(2) | 12.087(2) | 6.849(2) | 1684.3(2) | * |

*- кристаллические структуры не уточнялись

2.38-2.45 \AA для натриевых производных и 2.31-2.45 \AA для калиевых.

Атомы молибдена, как атомы фосфора и РЗЭ, располагаются в частных позициях. Двумя своими вершинами тетраэдры MoO_4 связывают два соседних полиэдра MO_8 в цепочках. Соединение полизидров $M^{III}O_8$ и тетраэдров MoO_4 происходит строго попарно и таким образом соседние пары полизидров между собой не объединены (рис.2а, 2с). Две другие вершины направлены в межслоевое пространство, но они не соединяют два слоя между собой. Изменение радиуса трехзарядного катиона не влияет на средние расстояния Mo-O в тетраэдрах. Расстояния Mo-O, как и P-O, одинаковы по двум связям, соответственно. Парными

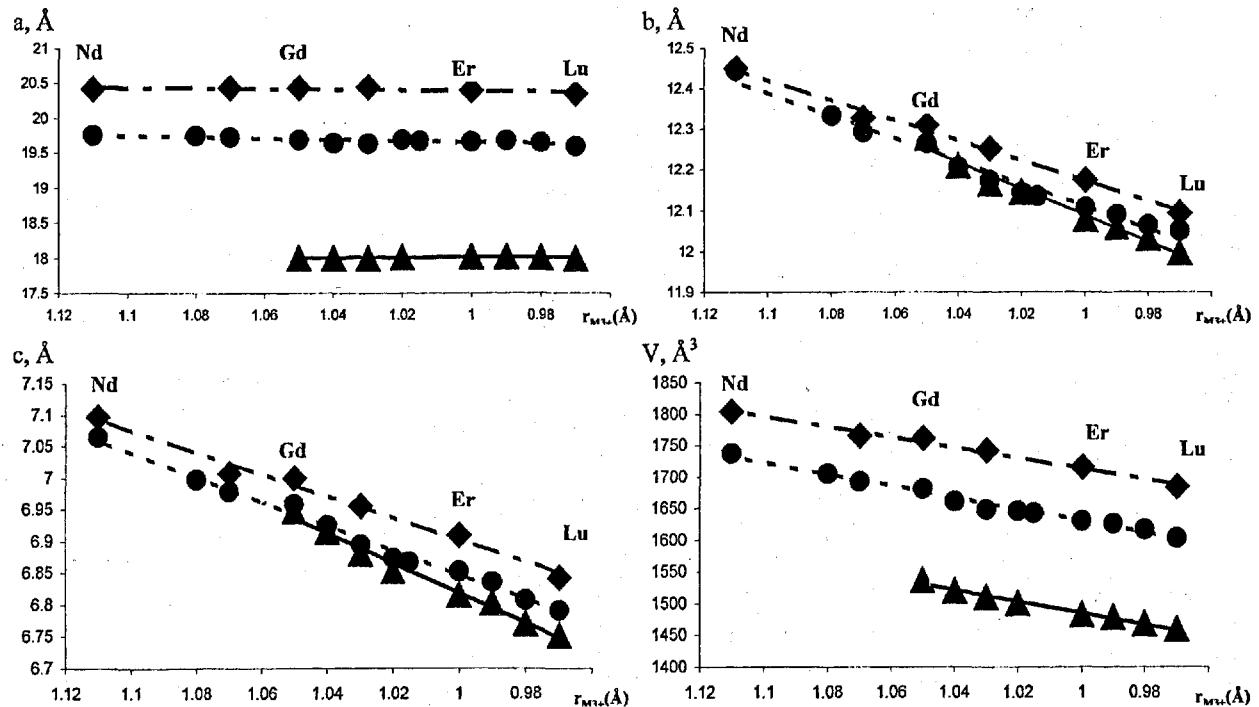


Рис.1 Зависимости параметров элементарной ячейки соединений $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ (▲) $K_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ (●) и $Rb_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ (◆) от радиуса M^{III} -катаиона (к.ч.=8).

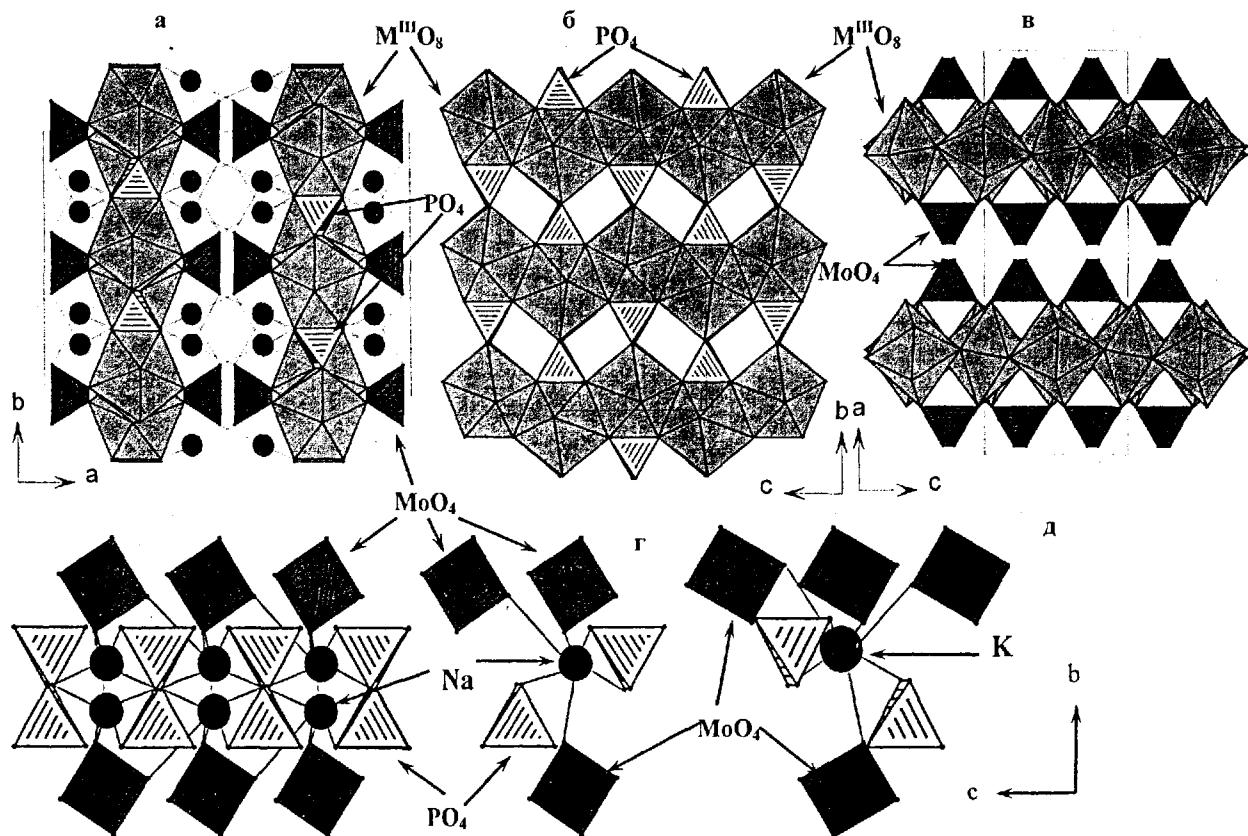


Рис.2. Общий вид структуры $\text{Na}_2\text{Yb}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (а), образование слоя в структурах $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (б) и положение тетраэдров MoO_4 (с), окружение ионов натрия(д) и калия(е) тетраэдрами MoO_4 и PO_4

являются и расстояния M^{III} -O, так как в формирование $M^{III}O_8$ -полиэдра вносят вклад 6 атомов кислорода PO_4 -тетраэдров и два кислорода MoO_4 -тетраэдров. Однозарядные катионы заселяют межслоевое пространство и располагаются в общих позициях этой структуры. В координационную сферу ионов натрия входит 6 атомов кислорода (рис.2д). Вклад в формирование полиэдра натрия вносят 3 атома кислорода от двух PO_4 -тетраэдров и 3 атома кислорода от трех MoO_4 – тетраэдров. Ионы калия, имеющего больший ионный радиус, дополнительно координируют два атома кислорода от MoO_4 -тетраэдров, повышая свою координацию до 8 (рис.2е). В изменении среднего расстояния M^{I} -O в полиздрах NaO_6 и KO_8 отмечается следующая закономерность: оно уменьшается (Na -O: 2.62-2.53 Å и K -O: 2.95-2.87 Å) с уменьшением радиуса трехзарядного катиона. При этом в ряду натриевых производных увеличиваются расстояния M^{III} -O(2.38-2.45 Å), а в ряду калиевых производных они уменьшаются(2.45-2.31 Å). Наибольший вклад в это вносят расстояния до атомов кислорода, входящих в тетраэдр MoO_4 . В структурах $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ полизды NaO_6 и KO_8 объединены в две параллельные цепочки (вдоль оси c), соединенные между собой общим ребром из двух атомов кислорода. Такое изменение параметров хорошо согласуется со структурными особенностями соединений.

Таблица 2
Параметры элементарных ячеек вольфрамат-фосфатов одно-и трехзарядных катионов состава $M^I_2M^{III}(WO_4)(PO_4)$

| M^I | M^{III} | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $V, \text{\AA}^3$ |
|-------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Na | Dy | 18.100(7) | 12.191(6) | 6.890(5) | 1520.2(7) |
| | Y | 18.057(6) | 12.137(5) | 6.854(3) | 1502.0(6) |
| | Er | 18.040(1) | 12.096(1) | 6.829(1) | 1490.2(1) |
| | Yb | 17.91(2) | 12.023(8) | 6.819(7) | 1468.7(7) |
| | Lu | 18.025(1) | 12.013(1) | 6.754(1) | 1462.5(1) |
| K | Nd | 19.778(7) | 12.459(4) | 7.076(2) | 1744.7(7) |
| | Eu | 19.699(8) | 12.304(7) | 6.985(7) | 1693.0(8) |
| | Tb | 19.703(8) | 12.226(4) | 6.941(3) | 1672.1(8) |
| | Dy | 19.668(7) | 12.176(6) | 6.882(6) | 1647.9(7) |
| | Y | 19.806(6) | 12.210(5) | 6.870(5) | 1661.5(6) |
| Rb | Lu | 19.688(7) | 12.072(4) | 6.809(4) | 1618.4(6) |
| | Eu | 20.470(6) | 12.373(2) | 7.034(3) | 1782.2(4) |
| | Tb | 20.274(9) | 12.241(9) | 6.961(4) | 1727.5(8) |

Принято к исполнению 06/09/2006
Исполнено 07/09/2006

Заказ № 596
Тираж: 150 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56

www.autoreferat.ru

