

Ln^{3+} (от 20 % для La^{3+} до 12 % для Gd^{3+}), максимум растворимости на основе γ -фазы в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) можно объяснить также и упрощением фазовых взаимодействий, где они носят эвтектический характер, когда как в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) образуется перитектически плавящееся соединение. Для ряда Tb-Lu растворимость в общей закономерности уменьшается, в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{Tb-Lu}$) происходит усложнение характера фазовых равновесий, образуются сложные сульфиды MnLn_2S_4 , MnLn_4S_7 , что приводит к уменьшению растворимости на основе Ln_2S_3 . Резкое уменьшение растворимости на основе $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ для систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu}$) связано и со сложной структурой сульфида лантаноида: Er_2S_3 , Tm_2S_3 моноклинной (СТ $\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$), Lu_2S_3 ромбоэдрической сингонии (СТ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а структура Tb_2S_3 и Dy_2S_3 кубическая (СТ Th_3P_4). С уменьшением температуры отжига до 1170 К растворимость также уменьшается (рис. 1 б), что связано не только с понижением температуры отжига, но и с переходом γ модификации Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$) в $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ с ромбической структурой типа $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИСЛОГО ГЕКСАМОЛИБДЕНОХРОМАТА С КАДМИЙ-АММИАЧНЫМ КАТИОНОМ

Орешкина А.В.

Московский педагогический государственный университет
119021, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 3

Гетерополисоединения (ГПС) являются сложными и интересными в теоретическом отношении представителями координационных соединений, применяемыми в разных областях науки. Они состоят из центрального атома, окруженного октаэдрами (тетраэдрами), соединенными ребрами или гранями. Существует несколько типов ГПС: структуры Перлоффа (т.е. шесть структур (октаэдры, тетраэдры) молибденов) и структуры Кеггина (т.е. 12 структурных единиц). Ранее автором были получены и исследованы кислые гексамолибденохроматы с медно-, цинк- и с никель- аммиачным катионом, относящиеся к структурам типа Перлоффа.

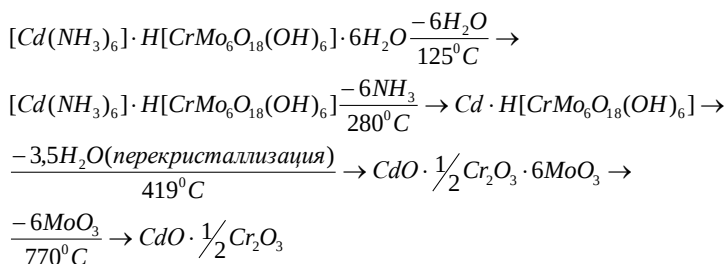
Кислый гексамолибденохромат с кадмий-аммиачным катионом состава $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) получали взаимодействием растворов гексамолибденохромата аммония и ацетата кадмия (1:4) при нагревании на водяной бане до 60°C. Через несколько

суток выпадали розовые кристаллы, которые отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этанолом. Необходимый для синтеза гексамолибденохромат (III) аммония был получен по методике [1]: к горячему раствору парамолибдата аммония, подкисленному до pH 3, добавляли раствор нитрата хрома (III). Для определения количественного и качественного состава ГПС был проведен масс-спектральный анализ, данные которого представлены ниже:

Cd	N	Cr	Mo	O	H ₂ O
8,34	6,26	3,87	42,94	28,62	8,05
8,35	6,25	3,88	42,99	28,65	8,06

Термогравиметрический анализ показал наличие четырех эндотермических эффектов. В соединении $[Cd(NH_3)_6] \cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ первый эндоэффект (при 125°C) соответствует удалению шести молекул кристаллизационной воды; второй (280°C) - выделению шести молекул аммиака. При третьем эндотермическом эффекте (при 419°C) происходит удаление гидроксильных групп в виде 3,5 молекул воды и полное разрушение комплексного ГПА. Заключительный эндоэффект (770°C) соответствует удалению шести молекул оксида молибдена.

Схему термического разложения можно представить следующим образом:



Выше 770°C происходит полное разрушение ГПС, так как удаляется главная составляющая - оксиды молибдена.

Синтезированное ГПС можно использовать в качестве катализатора в реакциях мягкого синтеза природного газа.

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 326с.