

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Байкальский институт прородопользования  
Сибирского отделения Российской академии наук**

**На правах рукописи**



**СПИРИДОНОВА ТАТЬЯНА СЕРГЕЕВНА**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА  
НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ  $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$   
( $M = K, Rb, Cs$ ;  $Э = Mo, W$ ;  $R$  – трехвалентный металл)**

**02.00.04 – физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель  
доктор химических наук**

**Хайкина Е.Г.**

**Улан-Удэ – 2020**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.	
ВВЕДЕНИЕ	4	
Глава 1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1	Тройные молибдаты лития-, одно- и трехвалентных металлов	10
1.2	Тройные молибдаты натрия-, одно- и трехвалентных металлов	17
1.3	Тройные вольфраматы щелочных и трехвалентных металлов	25
Глава 2	ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ	30
2.1	Характеристика исходных веществ	30
2.2	Синтез образцов	31
2.3	Методы исследования	33
Глава 3	ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ	
	$Ag_2\mathcal{O}_4-M_2\mathcal{O}_4-R_2(\mathcal{O}_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs; \mathcal{O} = Mo, W;$ $R$ – трехвалентный металл)	35
3.1	Системы $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4$ ( $M = K, Rb, Cs$ )	35
3.2	Фазообразование в системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs$ )	36
3.2.1	Характеристика элементов ограничения	36
3.2.2	Системы $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs$ )	37
3.3	Фазообразование в системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$	39
3.3.1	Характеристика элементов ограничения	39
3.3.2	Системы $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs$ )	42
3.4	Фазообразование в системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs; R \neq Bi, Ln$ )	44

3.4.1	Характеристика элементов ограничения	44
3.4.2	Системы $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs; R \neq Bi, Ln$ )	47
3.5	Изучение возможности образования серебрясодержащих тройных вольфраматов – формульных аналогов молибдатов	52
Глава 4	ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4$ ( $M = K, Rb, Cs, Э = Mo, W$ )	59
4.1	Двойные молибдаты и вольфрамат серебра-калия	59
4.2	Двойной молибдат серебра-рубиния	66
4.3	Двойной молибдат серебра-цезия	69
Глава 5	ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs; Э = Mo, W;$ $R$ – трехвалентный металл)	72
5.1	Тройные молибдаты $Ag_{13-3x}M_{11}R_{2+x}(MoO_4)_{15}$	72
5.2	Тройные молибдаты состава $AgM_2R(MoO_4)_3$	79
5.3	Тройной молибдат $Ag_3Cs_3In_2(MoO_4)_6$	90
5.4	Соединения состава $Ag_5M_7R_2(ЭO_4)_9$ ( $MRЭ = RbScMo,$ $RbScW, CsScMo, RbFeMo$ )	91
5.5	Соединения состава $Ag_3Rb_9Sc_2(ЭO_4)_9$ ( $Э = Mo, W$ )	97
5.6	Двойной полимолибдат $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$	109
	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	112
	ВЫВОДЫ	128
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	130
	ПРИЛОЖЕНИЕ	150

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Прогресс в развитии новейшей техники и информационных технологий зависит от успешных разработок новых функциональных материалов, значительная часть которых представлена сложнооксидными фазами. Среди них важное место занимают сложные оксиды молибдена и вольфрама, которые известны как катализаторы, ионные проводники, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, люминесцентные, лазерные и другие материалы. В 1960–80 годы основными объектами исследования были простые и двойные молибдаты и вольфраматы. В соответствии с традиционным подходом при разработке новых материалов, связанным с переходом к более сложным по составу соединениям, в последние три десятилетия произошло перенесение центра тяжести исследований на тройные молибдаты. Несмотря на то, что формирование этого класса соединений началось несколько позже, чем тройных фосфатов, арсенатов, ванадатов и сульфатов, к настоящему времени он насчитывает более 700 представителей и принадлежит к наиболее динамично пополняемым группам сложнооксидных фаз, содержащих тетраэдрический анион и три различных катиона. Установлена их принадлежность к почти пятидесяти структурным типам, значительная часть которых дает основание ожидать проявление перспективных функциональных свойств, прежде всего, активных диэлектриков и люминофоров, для многих из них (тройные молибдаты со структурами шеелита, аллюодита, лайонсита, NASICON и др.) это подтверждено экспериментально. Дальнейший поиск таких материалов предполагает систематическое исследование соответствующих солевых систем, установление структуры и изучение свойств существующих в них соединений.

**Степень разработанности темы.** В представительном и постоянно растущем классе тройных молибдатов весома роль соединений, содержащих два одновалентных и трехвалентный металлы. Первые представители этой группы фаз получены в результате исследования литийсодержащих систем одно- и трехвалентных элементов [1]. Впоследствии она была значительно расширена

за счет натрийсодержащих тройных молибдатов, выявленных при изучении взаимодействия компонентов систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [2–4]. Сведения об аналогичных натрийсодержащих тройных вольфраматах изложены в [3, 4], возможность образования подобных фаз в литийсодержащих системах исследована в [5]. Данные по серебросодержащим молибдатам и вольфраматам одно- и трехвалентных металлов к моменту начала выполнения настоящей работы (2014 г.) отсутствовали полностью. Близость же ионных радиусов катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ag}^+$  (1.02 и 1.15 Å соответственно [6]) давала основание ожидать существования большой группы подобных фаз в системах  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $R$  – трехвалентный металл). Помимо необходимости пополнения фундаментальных знаний о серебросодержащих молибдатных и вольфраматных системах и фазах, выявление и всестороннее исследование новых соединений серебра имеет и серьезное прикладное значение – как известно, многие серебросодержащие фазы принадлежат к числу эффективных суперионных проводников [7–14].

**Цель работы** – поиск, синтез и исследование свойств новых сложных серебросодержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение характера фазовых равновесий в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл), проведение триангуляции некоторых из них;
- изучение возможности образования тройных вольфраматов в системах  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл) – формульных аналогов тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных металлов;
- синтез выявленных соединений, определение их кристаллографических и термических характеристик, изучение некоторых функциональных свойств;
- получение монокристаллов ключевых фаз, определение их структуры;
- установление влияния природы одно-, трехзарядных катионов и тетраэдрических анионов на состав, структуру и свойства образующихся фаз.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Программы V.45.1. Приоритетного направления РАН V.45. в соответствии с планами научных исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН по проектам V.45.1.8. «Поиск, синтез и комплексное исследование новых сложнооксидных соединений редкоземельных элементов, перспективных для создания функциональных материалов» (2013–2016 гг., № ГР 01201359673) и «Разработка физико-химических основ получения новых сложнооксидных фаз переходных металлов и стеклокристаллических композитов со свойствами активных диэлектриков и/или люминофоров» (2017–2020 гг., № ГР АААА-А17-117021310256-9). На отдельных этапах она была поддержана грантами РФФИ 13-03-01020а (2013–2015) «Направленный синтез серебросодержащих сложных молибдатов и вольфраматов с прогнозируемыми функциональными свойствами» и 16-03-00510 (2016–2018) «Синтез, строение и функциональные свойства новых тройных вольфраматов и их смешанно-анионных производных».

**Научная новизна работы.** Впервые рентгенографически исследованы системы  $Ag_2\mathcal{E}O_4-M_2\mathcal{E}O_4$  ( $M = K, Rb, Cs; \mathcal{E} = Mo, W$ ) и установлено существование пяти новых фаз, пополнивших семейство двойных молибдатов и вольфраматов одно-одновалентных элементов. Впервые изучены системы  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ , ( $M = K, Rb, Cs; R$  – трехвалентный металл) и построены субсолидусные фазовые диаграммы тринадцати из них, в однофазном поликристаллическом состоянии получено 11 новых соединений. Изучена возможность образования тройных вольфраматов – формульных аналогов тройных молибдатов и получено два новых соединения. Разработаны режимы синтеза этих фаз, определены термические и кристаллографические характеристики большинства из них. Получены пригодные для рентгеноструктурных исследований монокристаллы соединений составов  $Ag_{1.32}K_{6.68}(MoO_4)_4$ ,  $Ag_{1.19}Rb_{2.81}(MoO_4)_2$ ,  $Ag_3Cs(MoO_4)_2$ ,  $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$ ,  $Ag_{1.012}Rb_2In_{0.996}(MoO_4)_3$ ,  $Ag_{3.11}Rb_{8.89}Sc_2(WO_4)_9$  – представителей шести структурных типов (четыре – новых) – и определено их строение. Методом Ритвельда по порошковым данным уточнена структура  $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$

и  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$ . Показано, что особенности строения большинства синтезированных тройных фаз способствуют проявлению ими повышенной катионной проводимости, что подтверждено экспериментально.

**Практическая значимость работы.** Рентгенографические данные по шести новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком качества и найдут применение при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах; рентгеноструктурные данные по трём соединениям включены в базу данных CSD (*Crystal Structure Depot*) и увеличат возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Сведения о фазовых диаграммах изученных систем, структуре и свойствах образующихся в них соединений могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической и неорганической химии, кристаллохимии и химии молибдена и вольфрама. Ионопроводящие свойства некоторых полученных соединений указывают на перспективность их использования в качестве объектов для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В основе поиска новых серебросодержащих соединений лежало сочетание систематического изучения субсолидусной области соответствующих солевых систем и направленного синтеза формульных аналогов известных, прежде всего, натриевых молибдатов. Синтез выявленных фаз в поликристаллическом состоянии осуществляли по керамической технологии, монокристаллы получали кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Характеризация полученных фаз включала, как правило, установление (уточнение) структуры, определение их важнейших физико-химических характеристик и изучение электрофизических свойств. Основные методы, использованные в работе – рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы и дифференциальная сканирующая калориметрия. Привлекались также рентгенофлуоресцентный анализ, метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения и метод импедансной спектроскопии.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования систем  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ).
2. Результаты исследования систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл).
3. Результаты изучения возможности образования тройных вольфраматов в системах  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл) – формульных аналогов тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных металлов.
4. Условия синтеза новых соединений, результаты определения их основных физико-химических характеристик и изучения функциональных свойств.
5. Результаты установления влияния природы одно-, трехзарядных катионов и тетраэдрических анионов на состав, структуру и свойства образующихся фаз.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов обусловлена соответствием используемого комплекса взаимодополняемых современных методов исследования поставленным задачам.

Материалы диссертации доложены и обсуждены на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Всероссийских научных конференциях с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015, 2018), Всероссийской школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2015), XVIII междисциплинарном Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (пос. Южный, 2015), XVI и XVIII Международных научно-практических конференциях «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита, 2016, 2018), VIII и IX Школах-семинарах молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2016, 2019), Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования» (Улан-Удэ, 2016), III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ,

2017), ежегодных конференциях преподавателей, аспирантов и сотрудников Бурятского государственного университета (Улан-Удэ, 2016, 2017, 2019), конференции аспирантов и молодых ученых Байкальского института природопользования СО РАН (Улан-Удэ, 2017).

Основное содержание работы изложено в 19 публикациях, в том числе в 4 статьях, 3 из которых – в журналах, рекомендованных ВАК (из них 2 – в зарубежном журнале, входящем в систему цитирования Web of Science).

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

**Благодарности.** Автор признателен своим коллегам, соавторам, коллективу лаборатории оксидных систем БИП СО РАН.

Особая благодарность автора д.х.н. Е.Г. Хайкиной, д.х.н., профессору С.Ф. Солодовникову, к.х.н. З.А. Солодовниковой, к.х.н. О.М. Басович, к.х.н. А.А. Савиной, к.х.н. Ю.М. Кадыровой.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальных методик (гл. 2), изложения основных результатов исследования (гл. 3, 4, 5), обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (171 наименование) и Приложения. Работа изложена на 160 страницах печатного текста, включая 67 рисунков и 44 таблицы.

## Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Сложные соединения, в состав катионной части которых входят два однозарядных и трехзарядный катионы, анионной части –  $\text{MoO}_4^{2-}$ , занимают весомое место в постоянно растущем классе тройных молибдатов. При исследовании систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  получены первые представители этой группы фаз; впоследствии она была существенно расширена за счет тройных молибдатов, выявленных при изучении взаимодействия компонентов натрийсодержащих систем. В настоящее время активно исследуются аналогичные вольфраматные системы. Литературный обзор посвящен результатам изучения молибдатных и вольфраматных систем лития (натрия), одно- и трехвалентных элементов.

### 1.1 Тройные молибдаты лития-, одно- и трехвалентных металлов

В таблице 1.1 представлены результаты изучения твердофазного взаимодействия в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ . Как видно, получено около 40 литиевых тройных молибдатов одно-трехвалентных металлов. Среди них можно выделить два обширных семейства фаз составов  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  (26 представителей) и  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$  (6 представителей).

Изоформульные и изоструктурные соединения состава  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуются висмут- и лантаноидсодержащих системах с участием молибдатов калия, рубидия, таллия на квазибинарном разрезе  $\text{LiR}(\text{MoO}_4)_2\text{--}MR(\text{MoO}_4)_2$  (рис. 1.1) [1].

$\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  синтезированы отжигом стехиометрических смесей средних молибдатов одно- и трехвалентного элементов при  $500^\circ\text{C}$  ( $R = \text{Bi}$ ) и  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  ( $R = \text{Ln}$ );  $\text{LiMSe}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Rb}, \text{Tl}$ ) получен из молибдатов одновалентных металлов, оксида молибдена, нитрата церия (при  $350\text{--}500^\circ\text{C}$ ) или  $\text{CeO}_2$  (при  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ ); аналогичные соединения с Yb и Lu в чистом виде выделить не удалось.

Тройные молибдаты представляют собой поликристаллические препараты, растворимые в сильных минеральных кислотах, не растворимые в воде и обычных органических растворителях. Все они, кроме литий-рубидий-висмутного

молибдата, разлагаются в твердой фазе на  $\text{LiR}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ , исключением являются цериевые соединения, при распаде которых происходит частичное окисление на воздухе Ce(III) до Ce(IV).

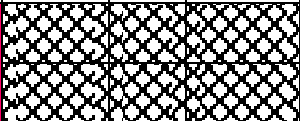
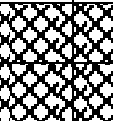
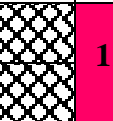

Строение этой группы фаз впервые определено методом рентгеноструктурного анализа по монокристалльным данным  $\text{LiRbBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ . В результате уточнения кристаллического строения  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  (K, Rb, Tl) методом Ритвельда подтверждена изоструктурность лантаноидсодержащих тройных молибдатов рассматриваемого семейства изоформульным висмутовым соединениям. Установлено, что  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . Характерной особенностью этих структур являются ажурные слои из R-восьмивершинников и Mo-тетраэдров, соседние слои связаны между собой Li-октаэдрами и Rb-десятивершинниками. [15, 16].

В работах [1, 16] установлены закономерности образования  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  и показано определяющее влияние размерного фактора на формирование этих соединений. Тройные молибдаты данной стехиометрии образуются, если разница в размерах ионов крупного однозарядного катиона и редкоземельного элемента заключена в интервале  $0.48 \text{ \AA} \leq r_M^+ - r_{Ln}^{3+} \leq 0.60 \text{ \AA}$  (при более низких значениях  $\Delta r$  на разрезе  $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2\text{--MLn}(\text{MoO}_4)_2$  формируются твердые растворы, при  $\Delta r > 0.60 \text{ \AA}$  – соединение не образуется или его не удается выделить в индивидуальном состоянии). В установленный интервал укладываются и изоформульные и изоструктурные медьсодержащие соединения  $\text{CuKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  с Gd, Tb, Ho, сведения о синтезе и строении которых приведены в [17, 18]. Близость радиусов катионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Li}^+$  позволила авторам [16] предположить возможность расширения семейства тройных молибдатов указанного состава за счет медьсодержащих фаз подобного типа с калием, таллием, рубидием и теми трехвалентными элементами, разница в размерах с которыми будет удовлетворять приведенному выше критерию.



Кроме размерного фактора на процесс формирования соединений этого семейства оказывает влияние и структурный фактор (строение двойных солей  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  с крупными однозарядными катионами): синтез однофазных

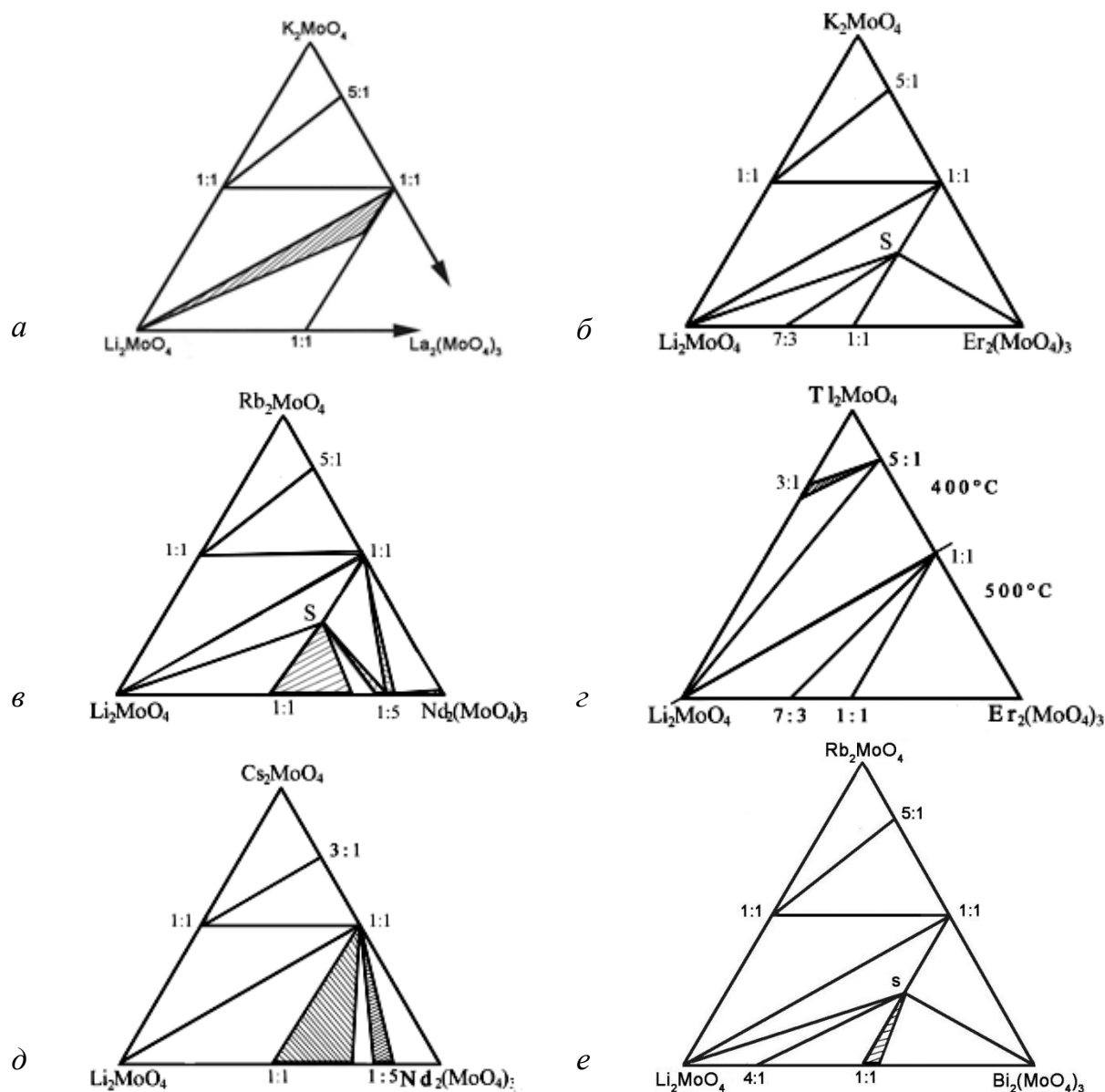
Таблица 1.1

Результаты изучения фазообразования в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-}M_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$  [1, 15, 16, 19]

$\begin{matrix} R \\ M \end{matrix}$	Bi	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd, Tb	Dy	Ho, Y	Er	Tm	Yb	Lu	In	Sc	Fe	Ga	Cr	Al
K	112				112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	121		~121 ~211			~231
Tl	112		112	112	112	112	112													231
Rb	112	112	112	112	112	112	112										121	231		231
Cs																	231	231		231 141

112	$\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ , стр. тип $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$	121	стр. тип $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$	121	стр. тип $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$	231	$\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$ , стр. тип упорядоченного $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	~121 ~231 ~211	соединения предполагаемых составов $\text{LiM}_2R(\text{MoO}_4)_3$ (121), $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_3$ (231) и $\text{Li}_2MR(\text{MoO}_4)_3$ (211) кристаллографически не охарактеризованы	141	стр. тип $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$
-----	--	-----	--	-----	---	-----	---	----------------------	--	-----	--

	тройные молибдаты не образуются		формируются обширные поля твердых растворов
---	---------------------------------	---	--

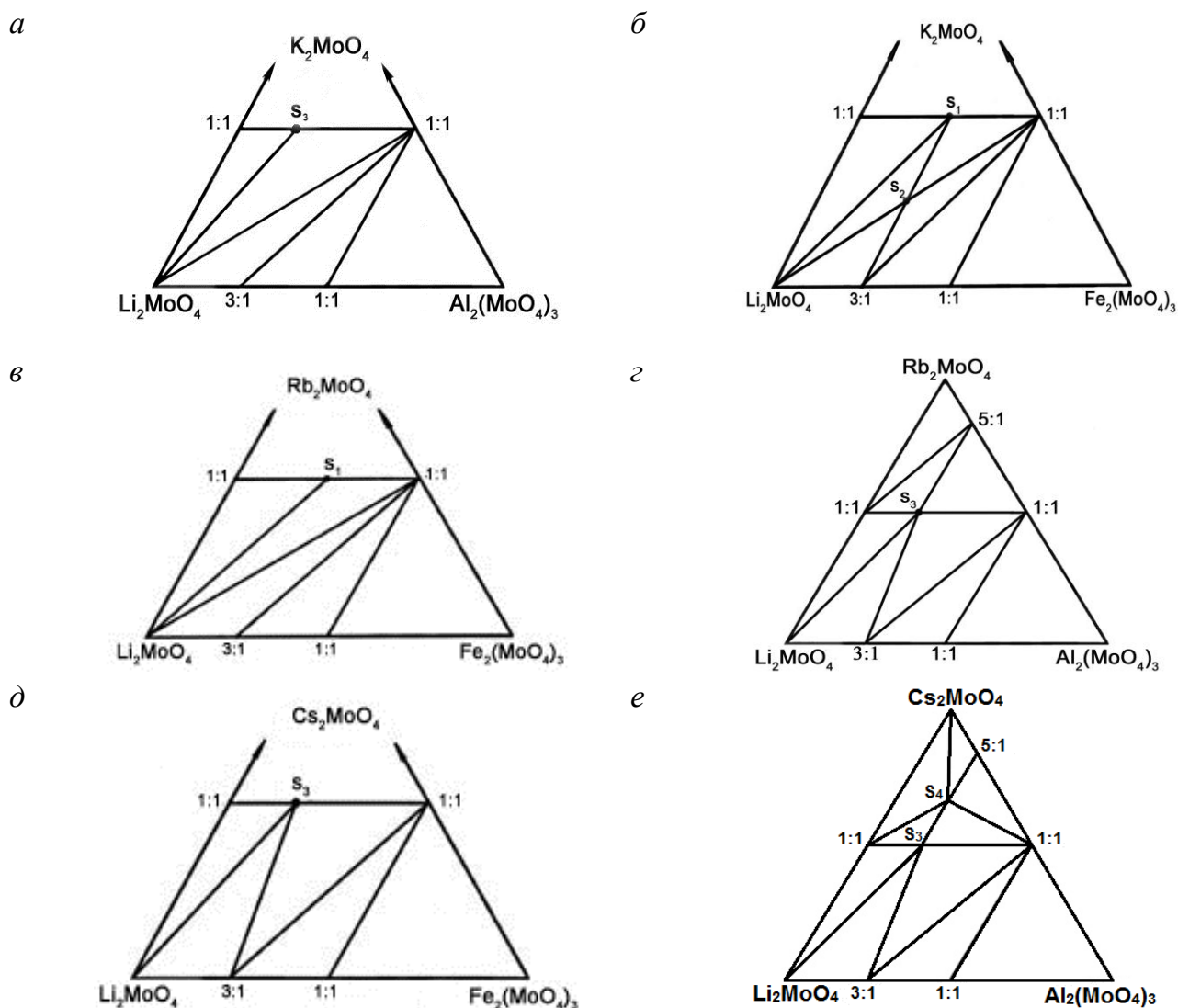


**Рисунок 1.1.** Схемы фазовых соотношений в субсолидусной области некоторых систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$   
 $S - \text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  [1].

препаратов упрощается, если  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ ) построены на основе шеелита; затруднено – принадлежат к структурному типу  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ; невозможно – к СТ  $\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$  [16].

Изучены люминисцентные свойства серии составов  $\text{LiRbLa}_2(\text{MoO}_4)_4$ , допированных европием и неодимом, выявлена перспективность их использования при создании красных люминофоров и активных сред лазеров [16, 20]. В работе [21] отмечена перспективность применения  $\text{LiKGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0.1 \leq x \leq 1.9$ ) в качестве эффективного красного люминофора для изготовления белых светодиодов.

Тройные молибдаты состава  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ , выявленные при исследовании систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ,  $R = \text{In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al}$ ), образуются при комбинациях  $MR = \text{TlAl, RbGa, RbAl, CsFe, CsGa, CsAl}$  и представляют собой второе по представительности семейство в группе литийсодержащих тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов [1, 19].



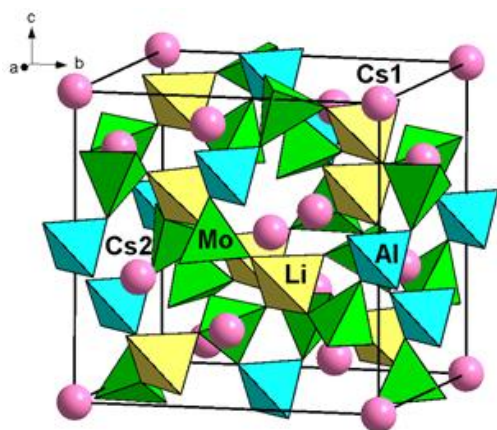
**Рисунок 1.2.** Схемы фазовых соотношений в системах

$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ;  $R = \text{In, Sc, Fe, Cr, Al}$ ) при  $450^\circ\text{C}$   
(в случае  $M = \text{K}$ ,  $R = \text{Al}$  – при  $370^\circ\text{C}$ ).

$S_1 - \text{LiM}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$ ;  $S_2 - \text{Li}_2\text{MR}(\text{MoO}_4)_3$ ;

$S_3 - \text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ;  $S_4 - \text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  [1, 19].

Для четырех представителей  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  получены монокристаллы и методом РСА определено кристаллическое строение. На рисунке 1.3 в качестве примера представлена структура  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ .  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I\bar{4}2d$ ,  $Z = 4$ ), их строение



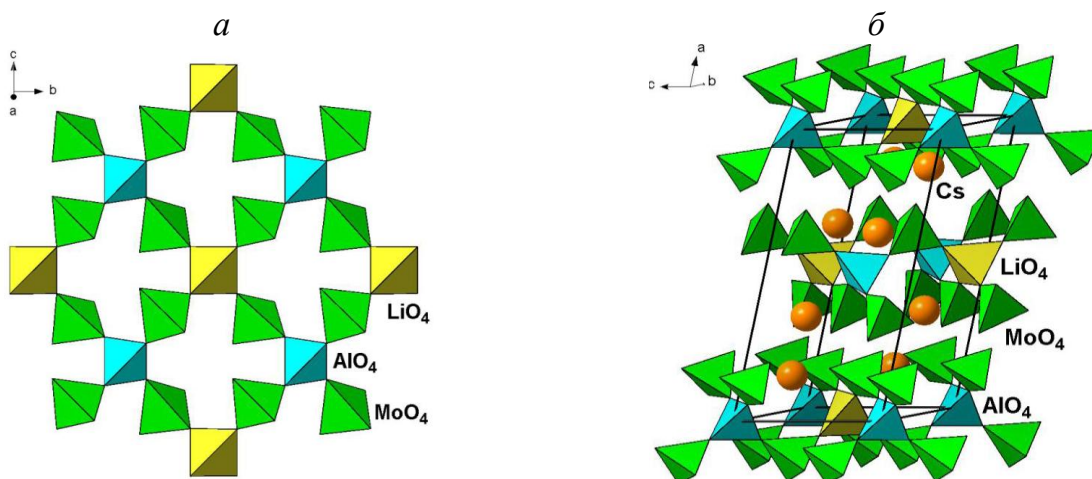
**Рисунок 1.3.** Структура  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  [19].

является производным структуры  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . В основе структур  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  лежат ажурные каркасы из соединенных вершинами  $\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{LiO}_4^-$  и  $\text{RO}_4^-$  тетраэдров (рис. 1.3), при этом тетраэдры вокруг  $\text{Li}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  окружены четырьмя тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ , а последние имеют соседние два тетраэдра  $\text{LiO}_4$  и один тетраэдр  $\text{RO}_4$ . В пустотах каркаса располагаются два вида крупных однозарядных катионов с КЧ = 12, окруженные 12 кислородными тетраэдрами, из которых восемь – тетраэдры  $\text{MoO}_4$ . В случае  $M1$  все четыре оставшихся тетраэдра – литиевые, в то время как вокруг  $M2$  расположены по два тетраэдра с  $\text{Li}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  [19].

Стоит отметить, что аналогичный состав реализуется и при комбинации  $MR = \text{KAl}$ , но в этом случае тройной молибдат  $\text{Li}_2\text{K}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  имеет отличную дифрактограмму от рубидиевого и цезиевого формульных аналогов.

Фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , существенно отличается от всех предыдущих: в ней образуется два соединения  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 1.2, e). Монокристаллы  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  получены раствор-расплавной кристаллизацией, структура расшифрована в рамках моноклинной пр. гр.  $P2$  ( $a = 15.940(3)$ ,  $b = 8.266(2)$ ,  $c = 8.319(2)$  Å,  $\beta = 105.13(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0285$ ). Соединение обладает упорядоченным строением, тетраэдры  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  и  $\text{LiO}_4$  соединяются по вершинам в приблизительно квадратные слои (рис. 1.4, a). Между слоями расположены ионы цезия с КЧ = 9 и 10 (рис. 1.4, б) [19, 22]. Авторами предполагается возможность проявления  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  нелинейно-оптических и пьезоэлектрических свойств, ввиду нецентросимметричности кристаллов.

Субсолидусное строение системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  существенно отличается от всех иных наличием квазибинарного разреза  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3\text{--LiCsMoO}_4$  [19].

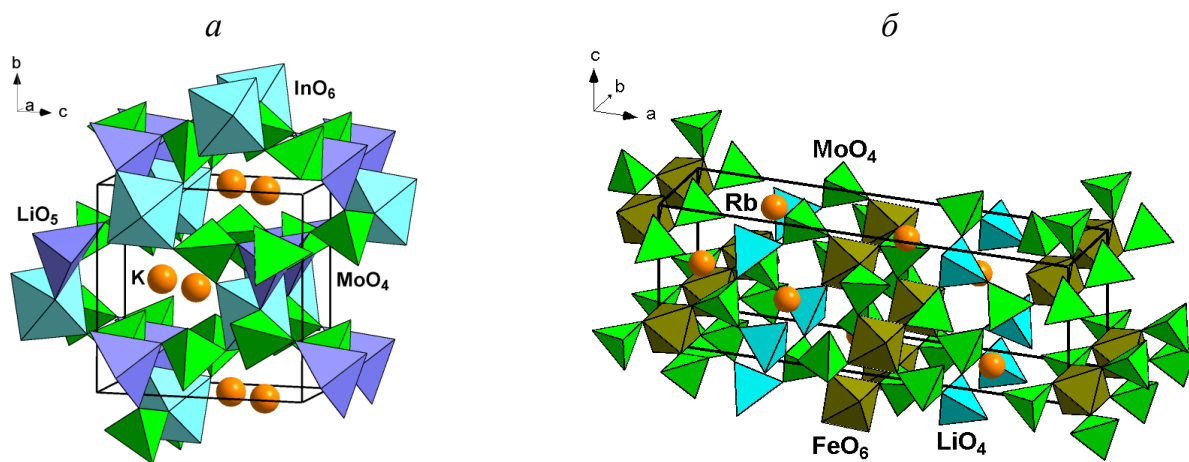


**Рисунок 1.4.** Структура  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ :

*a)* отдельный слой из  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  и  $\text{LiO}_4$ -тетраэдров; *б)* общий вид структуры [22].

В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ,  $R = \text{Sc}$ ;  $M = \text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $R = \text{In}$ ) тройные молибдаты не образуются. В литий-калий-индиевой системе в точке пересечения разрезов  $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2\text{--K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiKMoO}_4\text{--KIn}(\text{MoO}_4)_2$  выявлена новая фаза  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ . Соединение такого же состава, но иной структурной принадлежности реализуется в железосодержащей системе с рубидием. В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  найдены тройные молибдаты предполагаемых составов  $\text{LiK}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{KFe}(\text{MoO}_4)_3$ .

В нецентросимметричной структуре  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$   $\text{LiO}_5$ -тетрагональные пирамиды,  $\text{InO}_6$ -октаэдры,  $\text{MoO}_4$ -тетраэдры объединяются общими вершинами в трехмерный гетерогенный ажурный каркас, пронизанный каналами, параллельными оси  $a$ , в пустотах расположены катионы калия двух сортов с КЧ = 7 и 9 (рис. 1.5, *a*) [19, 23].



**Рисунок 1.5.** Общий вид структур: *a* –  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  [19], *б* –  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  [24].

Тройной молибдат, содержащий катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , кристаллизуется в ромбической сингонии. В его структуре атомы молибдена и лития координированы тетраэдрически, железа – октаэдрически, рубидия имеют КЧ = 11 и 13 (рис. 1.5, б) [24, 25].

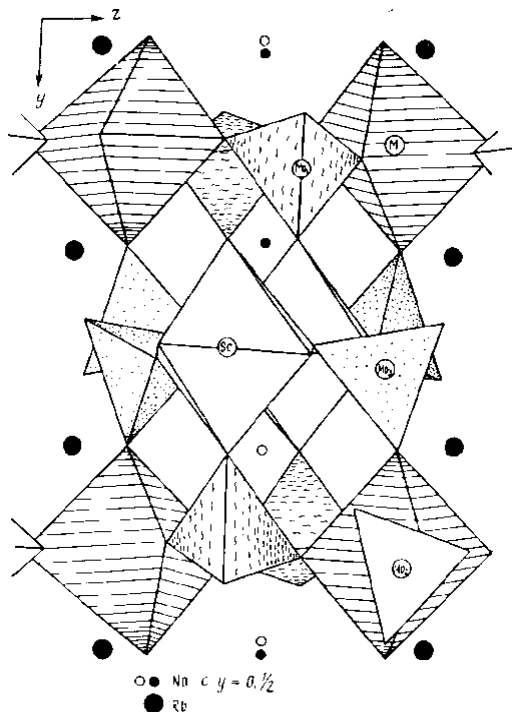
## 1.2 Тройные молибдаты натрия-, одно- и трехвалентных металлов

Данные о натриевых соединениях длительное время ограничивались лишь работами [26, 27], в которых описаны тройные молибдаты скандия, полученные в результате изучения разрезов  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3\text{--Rb}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4\text{--M}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Всего синтезировано восемь тройных соединений, монокристаллы получены для шести из них (для пяти фаз определено кристаллическое строение).

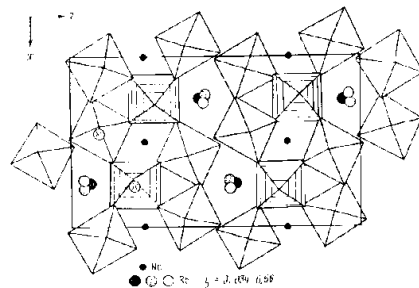
На разрезе  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3\text{--Rb}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$  выявлено пять тройных молибдатов, из них структурно охарактеризованы два. Особенностью структуры  $\text{Na}_3\text{Rb}_3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_6$  (пр. гр.  $Pcca$ ,  $a = 10.795(2)$ ,  $b = 12.497(2)$ ,  $c = 18.652(5)$  Å,  $Z = 8$ ) является отсутствие каких-либо геометрически правильных упаковок строительных элементов. Атомы Mo в ней координированы тетраэдрически, а все катионы натрия, скандия и совместно заселенная позиция  $M$  (50 % Na + 50 % Sc) – октаэдрически.  $\text{MoO}_4$ -тетраэдры и  $\text{ScO}_6$ - ( $\text{MO}_6$ )-октаэдры соединяются через общие вершины в трехмерный каркас (рис. 1.6), пронизанный системой взаимно изолированных каналов, проходящих вдоль  $[010]$ . В них упорядоченно расположены катионы натрия и рубидия (рис. 1.7). Rb(1)-десятивершинники и Rb(2)-девятивершинники представляют собой неправильные полиэдры [26, 27]. Отметим, что в ходе изучения системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  авторами работы [4] подтверждены данные о существовании тройного молибдата  $\text{Na}_3\text{Rb}_3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_6$ .

Второе структурно охарактеризованное соединение – тройной молибдат  $\text{Na}_2\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_3$ , в отличие от выше описанного, обладает слоистой структурой (рис. 1.8), основу которой составляют гофрированные цепочки из октаэдров  $\text{ScO}_6$ , связанных между собой через бидентатно-мостиковые  $\text{MoO}_4$ -тетраэдры.

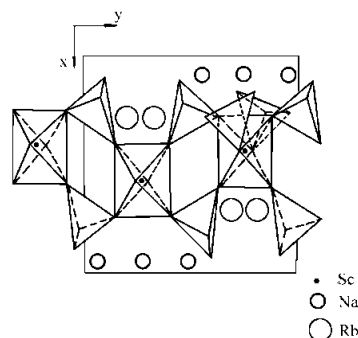
Эти цепочки, уложенные вдоль [010], с помощью другого сорта групп  $\text{MoO}_4$  объединяются в гофрированные слои  $\{[\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$ , лежащие параллельно плоскости (0yz). Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Rb}^+$  располагаются между слоями, образуя катионную прокладку [27].



**Рисунок 1.6.** Проекция фрагмента структуры  $\text{Na}_3\text{Rb}_3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_6$  на плоскость (100) [26].



**Рисунок 1.7.** Проекция структуры  $\text{Na}_3\text{Rb}_3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_6$  на плоскость (010) ( $\text{MoO}_4$ -тетраэдры опущены) [26].



**Рисунок 1.8.** Проекция структуры  $\text{Na}_2\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_3$  на плоскость (xy0) [27].

Группа фаз составов  $\text{Na}_3\text{K}_2\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_{3.66}\text{Rb}_{1.34}\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_{4.66}\text{Cs}_{0.34}\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ , формирующихся на разрезах  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ – $M_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), построена на основе  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ . Эти соединения являются твердыми электролитами, что обусловлено наличием в их структурах не полностью заполненных щелочными катионами позиций и взаимопересекающихся внутрикаркасных каналов, размеры которых допускают перемещение ионов с малым радиусом [27].

Систематическое изучение систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R$  – трехвалентный металл) в полном концентрационном диапазоне было начато в 2010 г., в 2017 г. опубликованы данные по фазообразованию в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}$ ). Исследования проводились рентгенографически методом «пересекающихся разрезов». По данным [2–4,

28–33], в рассматриваемых системах образуется 26 тройных молибдатов, принадлежащих к 9 структурным типам. Области существования этих фаз в ряду трехвалентных металлов и их стехиометрию иллюстрирует таблица 1.2, субсолидусное строение некоторых из фазообразующих систем – рисунок 1.9. Для представителей восьми структурных типов получены монокристаллы и по монокристалльным данным методом РСА определено строение (табл. 1.3).

Т а б л и ц а 1.2

**Тройные молибдаты в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$   
( $R$  – трехвалентный металл) [2–4, 28–33]**

Фаза	<u>NaCs</u>									<u>NaRb</u>	
	<u>Bi</u>	<u>La–Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>	<u>In</u>	<u>Sc</u>	<u>Fe</u>	<u>Cr Ga Al</u>	<u>In</u>	<u>Sc</u>
$\text{Na}_{13-3x}\text{M}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$	*		*								
$\text{Na}_5\text{M}_7\text{R}_2(\text{MoO}_4)_9$				*							
$\text{NaM}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$	*										
$\text{Na}_3\text{M}_3\text{R}_2(\text{MoO}_4)_6$	(в/т)					*					†
	(н/т)										
$\text{Na}_{25}\text{M}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$						*	*	*			
$X$											
$\text{NaMR}_2(\text{MoO}_4)_4$											

\* – Звездочкой отмечены соединения, для которых получены кристаллы и по монокристалльным данным методом РСА определена структура.

Поля изоструктурных соединений окрашены одним цветом.

Поля соединений, для которых состав определен предварительно, заштрихованы.

Поле структурно не охарактеризованного соединения, состав которого определен, окрашено в серый цвет.

Поле структурно не охарактеризованного соединения, состав которого не локализован ( $X$ ), окрашено в серый цвет и заштриховано.

† – Подтверждено существование соединения, описанного в [26].

Наиболее представительной является группа инконгруэнтно плавящихся фаз  $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $R = \text{Bi}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ ) [2], синтезированных отжигом стехиометрических смесей соответствующих средних молибдатов при 430–470°C. Для структурной характеристики этой серии фаз использованы монокристаллы тройных молибдатов Na-Cs-Tm и Na-Cs-Bi, полученные раствор-расплавной кристаллизацией.

Данные РСА монокристаллов тройных молибдатов  
натрия, цезия (рубидия) и трехвалентных элементов [2, 31, 32]

Соединение	Пр. гр., $Z$	Параметры решетки	$R$
$\text{Na}_{7.23}\text{Cs}_{11}\text{Tm}_{3.92}(\text{MoO}_4)_{15}$	$P6_3/mcm, 2$	$a = 10.5849(1), c = 37.4867(6) \text{ \AA}$	0.029
$\text{Na}_{7.72}\text{Cs}_{11}\text{Bi}_{3.76}(\text{MoO}_4)_{15}$	$P6_3/mcm, 2$	$a = 10.5507(1), c = 37.6640(1) \text{ \AA}$	0.038
$\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$	$R32, 3$	$a = 10.5107(2), c = 36.358(7) \text{ \AA}$	0.035
$\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$	$R3c, 12$	$a = 10.6435(2), c = 40.9524(7) \text{ \AA}$	0.020
$\text{в/т-Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$	$R\bar{3}, 12$	$a = 17.5753(2), c = 29.4333(3) \text{ \AA}$	0.032
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{In}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P2_1/c, 2$	$a = 14.0062(2), b = 12.6032(2), c = 28.7138(4) \text{ \AA}, \beta = 90.001(1)^\circ$	0.036
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P2_1/c, 2$	$a = 14.0069(3), b = 12.6498(3), c = 28.6491(6) \text{ \AA}, \beta = 90.007(1)^\circ$	0.031
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P\bar{1}, 2$	$a = 12.5814(5), b = 13.8989(5), c = 28.4386(9) \text{ \AA}, \alpha = 90.108(2), \beta = 90.064(2), \gamma = 90.020(2)^\circ$	0.044

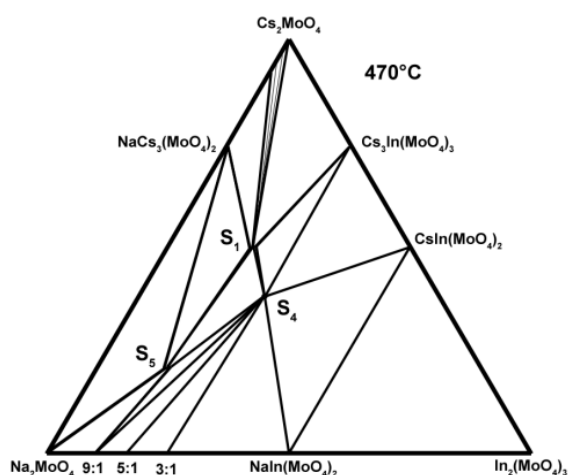
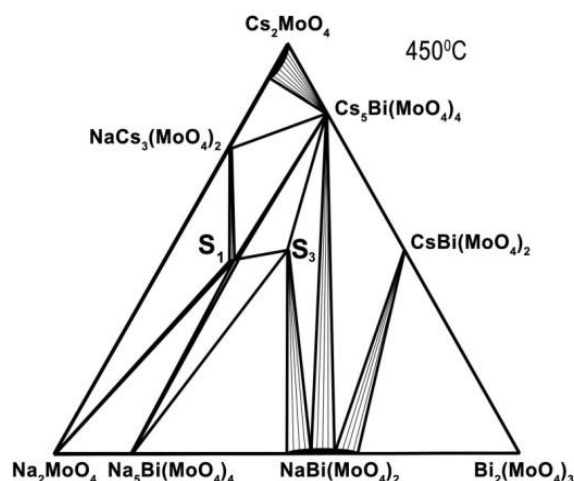
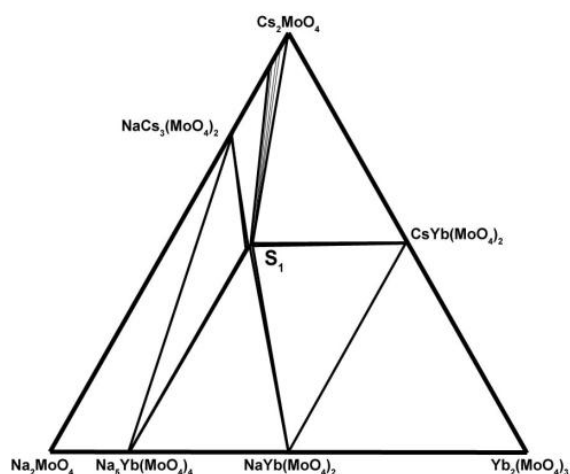
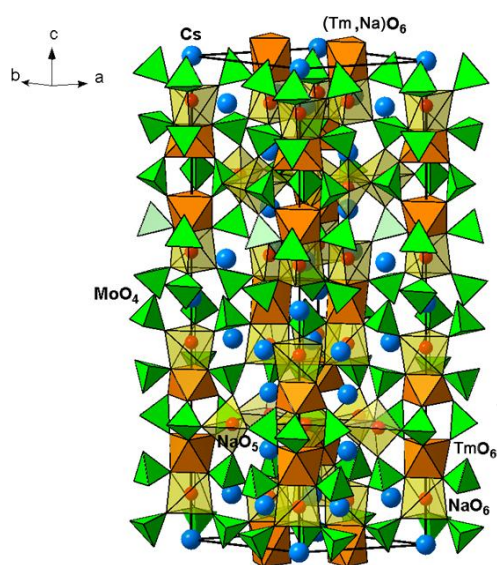


Рисунок 1.9. Субсолидусные фазовые диаграммы некоторых систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$   
 $S_1 - \text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$   
 $S_3 - \text{NaCs}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$   
 $S_4 - \text{Na}_{3-3x}\text{Cs}_3\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_6,$   
 $S_5 - \text{Na}_{9+3x}\text{Cs}_3\text{R}_{2-x}(\text{MoO}_4)_9$  [2].

Состав кристаллов  $(\text{Na}_{7.23}\text{Cs}_{11}\text{Tm}_{3.92}(\text{MoO}_4)_{15})$  и  $\text{Na}_{7.72}\text{Cs}_{11}\text{Bi}_{3.76}(\text{MoO}_4)_{15})$  определен в процессе расшифровки структуры. Общий вид структуры (на примере тулиевого соединения) изображен на рисунке 1.10. Атомы Mo в структуре имеют тетраэдрическую координацию, Tm – октаэдрическую, Na – тригонально-призматическую или весьма искаженную тригонально-бипирамидальную, причем часть позиций Na заселена не полностью. Октаэдры  $\text{TmO}_6$  и  $(\text{Tm}, \text{Na})\text{O}_6$  соединяются общими гранями с  $\text{NaO}_6$ -призмами и далее с  $\text{MoO}_4$ -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены ионы цезия (КЧ = 12) и катионы  $\text{Na}^+$  с КЧ = 5.



**Рисунок 1.10.** Общий вид структуры  $\text{Na}_{7.23}\text{Cs}_{11}\text{Tm}_{3.92}(\text{MoO}_4)_{15}$  [2].

Часть позиций натрия в структурах данного семейства заселена не полностью, что предполагает наличие у этих фаз области гомогенности и позволяет приписать им приведенную выше формулу  $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ .

Экспериментально установлено, что протяженность области однородности во всех случаях незначительна:  $x = 1.8-2.0$  для Tm, Yb, Lu;  $1.9-2.0$  – для In и  $1.2-1.5$  – для Bi.

Результаты тестирования тройных молибдатов  $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  методом ГВГ свидетельствуют о центросимметричности их структур [2].

Соединение переменного состава  $\text{Na}_{13-3x}\text{Rb}_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ , близкое по структуре аналогичным цезиевым тройным молибдатам, обнаружено и в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$  [3].

Структура семейства фаз состава  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{R}_2(\text{MoO}_4)_9$ , образующихся в цезиевых системах с Tm, Yb, Lu, Sc, определена по монокристаллу иттербиевого соединения (рис. 1.11).

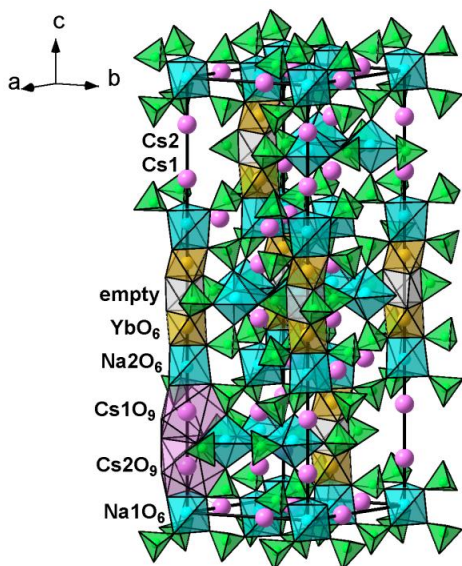
Кристаллизуется  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  в тригональной сингонии с пр. гр.  $R32$  и представляет собой новый структурный тип. В упорядоченной структуре

данного соединения молибден координирован тетраэдрически (Mo–O 1.743(7)–1.802(5) Å), иттербий – октаэдрически (Yb–O 2.206(5)–2.218(6) Å), натрий (1) и (2) – тригонально-призматически (Na–O 2.407(6)–2.610(8) Å), натрий (3) имеет весьма искаженное октаэдрическое окружение (Na(3)–O 2.263(5)–2.858(11) Å) [28]. В работе [2] лутециевый представитель этой серии фаз протестирован методом ГВГ. Согласно полученным данным, он обладает нецентросимметричным строением, что согласуется с результатами структурных исследований.

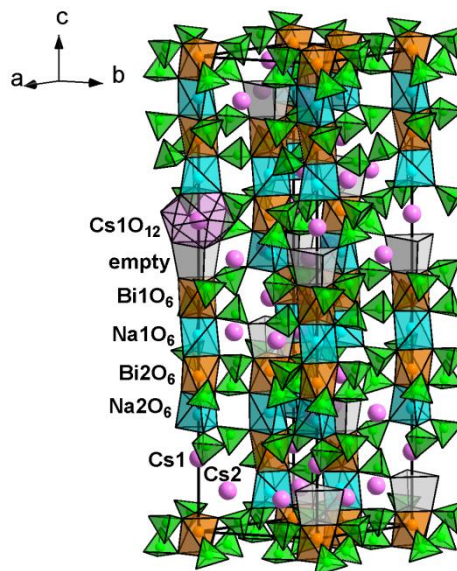
При рентгенографическом изучении субсолидусной области системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  авторами [4] установлено образование соединения  $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ , изоформульного и имеющего сходное строение с описанными выше тройными молибдатами  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{R}_2(\text{MoO}_4)_9$  ( $R = \text{Tm, Yb, Lu, Sc}$ ). При исследовании твердофазного взаимодействия в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$  помимо фазы из изоструктурной серии  $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  обнаружено еще одно соединение состава  $\text{NaCs}_2\text{Vi}(\text{MoO}_4)_3$ , плавящееся при 553°C. Монокристаллы этой фазы выращивали из собственного расплава. Методом РСА определено, что соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Структура соединения упорядочена, атомы Mo располагаются в тетраэдрах, Vi – в октаэдрах, а Na – в искаженных тригональных призмах (рис. 1.12). Наличие сигнала ГВГ указывает на нецентросимметричность структуры [2, 29].

В однофазном состоянии  $\text{NaCs}_2\text{Vi}(\text{MoO}_4)_3$  получен из соответствующих оксидов и карбонатов или средних молибдатов при 400–500°C, продолжительность отжига составила 40–60 ч [2, 29].

Тройные молибдаты состава  $\text{Na}_3\text{M}_3\text{R}_2(\text{MoO}_4)_6$  обнаружены в индиевых системах с цезием [2, 30] и рубидием [3]. Соединение  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  авторами [2, 30] синтезировано прокаливанием стехиометрической смеси  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  при 470–500°C в течение 50 ч. По данным ДСК, оно претерпевает обратимое полиморфное превращение при 600°C и инконгруэнтно плавится при 617°C. Получить монокристаллы и, соответственно, решить структуру авторам удалось только для легко закаливаемой высокотемпературной



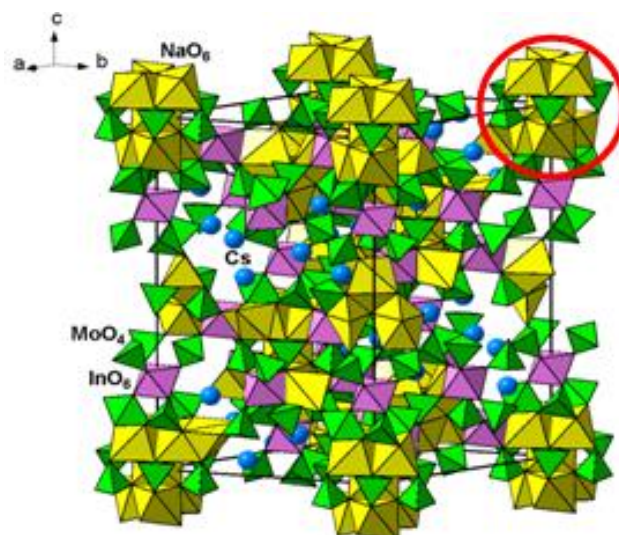
**Рисунок 1.11.** Общий вид структуры  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  [28].



**Рисунок 1.12.** Общий вид структуры  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  [29].

формы [2]. По данным [3], тройной молибдат  $\text{Na}_3\text{Rb}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  изоструктурен низкотемпературной форме цезиевого аналога, но (по результатам дифференциально-сканирующей калориметрии) не имеет высокотемпературной модификации и плавится инкогруэнтно при  $622^\circ\text{C}$ .

Интересной особенностью структуры высокотемпературного  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  является наличие двух противоположно направленных ориентаций  $\text{Mo}(4)\text{O}_4$ -тетраэдра, имеющих общую кислородную грань. Альтернативное положение четвертой вершины этого молибдат-иона соответствует не полностью занятым и близко расположенным позициям Na(3) и Na(4). Октаэдры  $\text{InO}_6$  и тетраэдры  $\text{MoO}_4$  соединяются общими вершинами в открытый трехмерный каркас (рис. 1.13), в котором  $\text{Mo}(4)\text{O}_4$ -тетраэдры имеют две альтернативных ориентации благодаря тому, что каждый молибдат-ион связан только с двумя катионами  $\text{In}^{3+}$  [2, 30].

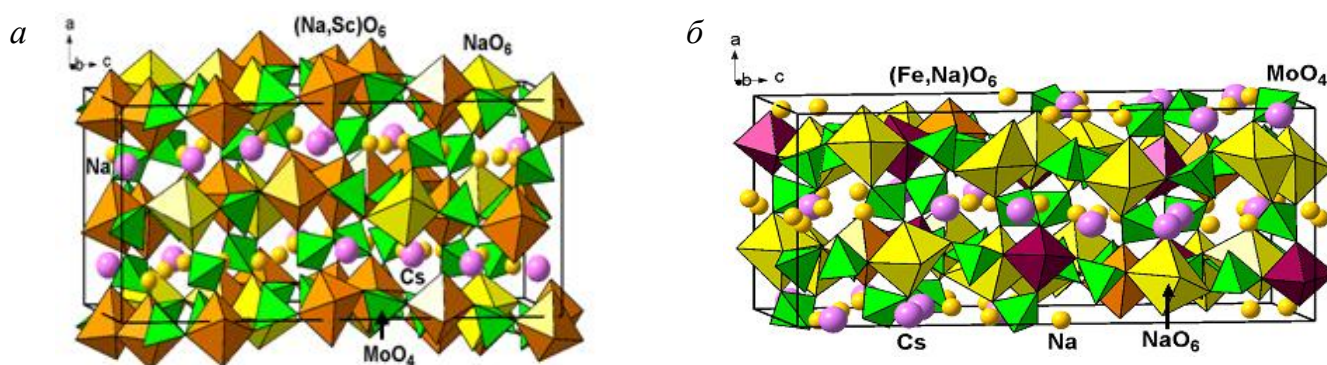


**Рисунок 1.13.** Общий вид структуры  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ . Кластер из октаэдров  $\text{NaO}_6$  обведен кружком [30].

Неполная заселенность позиций Na(3) и Na(4) допускает отклонение состава соединения от стехиометрического  $(\text{Na}_{3-3x}\text{Cs}_3\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_6)$ , а в совокупности с необычной координацией натрия позволяет предполагать проявление этим молибдатом повышенной ионной проводимости. Высоко- и низкотемпературная модификации  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  протестированы методом ГВГ; отсутствие сигнала ГВГ указывает на centrosymmetrichность структур. Ни структурно, ни даже кристаллографически охарактеризовать низкотемпературную модификацию  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  авторам [2] не удалось.

Не получены данные и о структурной принадлежности тройного молибдата ориентировочного состава  $\text{NaCsFe}_2(\text{MoO}_4)_4$ , формирующегося на разрезе  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2\text{--CsFe}(\text{MoO}_4)_2$  системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и разлагающегося в твердой фазе при  $600^\circ\text{C}$  на  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{CsFe}(\text{MoO}_4)_2$  [2].

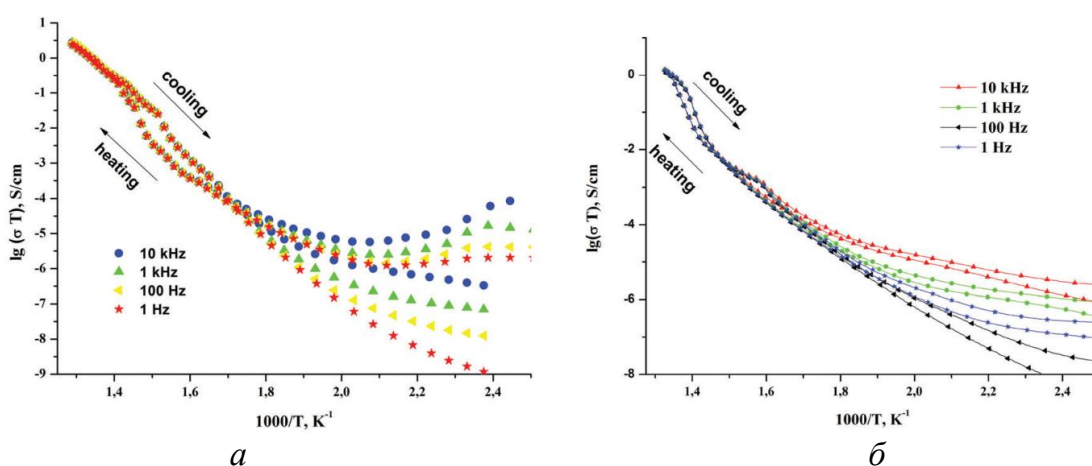
Одним из наиболее значимых результатов, полученных при исследовании систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R$  – трехвалентный элемент), является выявление семейства родственных по строению (рис. 1.14), но различных по параметрам ячеек и симметрии тройных молибдатов (табл. 1.3)  $\text{Na}_{25-3x}\text{Cs}_8R_{5+x}(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$ ) [2, 31, 32], построенных на основе структуры аллюодита  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_3$  [34].



**Рисунок 1.14.** Общий вид структур  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  (а);  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  (б) [2].

Молибден в структурах тройных молибдатов этой группы располагается в тетраэдрах, атомы трехвалентного элемента – в октаэдрах, причем все или часть из них заселяют свои позиции совместно с атомами натрия. Оставшиеся атомы натрия имеют довольно искаженную кислородную координацию ( $\text{КЧ} = 5$  и  $6$ );

КЧ атомов цезия 9–10 (In), 11 (In, Sc), 10–12 (Fe). Некоторые положения атомов натрия могут быть дефектными, что предполагает отклонение состава от стехиометрического и позволяет рассматривать эти тройные молибдаты как фазы переменного состава. Особенности их строения могут способствовать повышенной натрий-ионной проводимости. При исследовании ионопроводящих свойств этих соединений установлено, что они претерпевают обратимые фазовые переходы первого рода, сопровождаемые скачкообразным увеличением проводимости. В качестве примера, на рисунке 1.15, продемонстрирована температурная зависимость проводимости  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}$ ). Выше фазовых переходов электропроводность достигает значений  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  См/см, что позволяет рассматривать эти соединения как перспективные твердые электролиты [2, 31, 32].



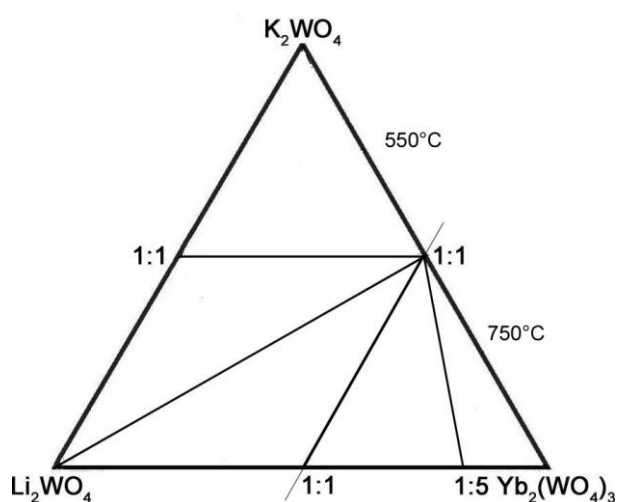
**Рисунок 1.15.** Температурная зависимость проводимости  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ,  $R = \text{Sc}$  (а),  $R = \text{In}$  (б) [31].

### 1.3 Тройные вольфраматы щелочных и трехвалентных металлов

В отличие от многочисленных тройных молибдатов щелочных и трехвалентных металлов, многие из которых хорошо изучены и достаточно перспективны в научном и практическом отношении, сведения о тройных вольфраматах этих элементов до последнего времени практически отсутствовали. Первая публикация, посвященная поиску этих фаз, датируется 2011 годом [5]. Отметим, что эта, как и все последующие работы, направленные на формирование группы тройных вольфраматов одно-, одно- и трехвалентных элементов,

выполнены нашей научной школой (как правило, в содружестве с сотрудниками ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск). В [5] с целью поиска тройных вольфраматов лития, калия и лантаноидов рентгенографически изучено фазообразование в системах  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ . Выбор на первом этапе в качестве объектов исследования именно этих систем обусловлен, прежде всего, тем, что изоструктурная серия соединений состава  $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd--Lu, Y}$ ), формирующихся на квазибинарном разрезе  $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2\text{--KLn}(\text{MoO}_4)_2$  систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ , является самой многочисленной группой тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов (см. раздел 1.1). В качестве реперных вольфраматных систем в [5] выбраны системы с участием вольфраматов неодима, диспрозия и иттербия. Ни в одной из них образования тройных вольфраматов не обнаружено. Наиболее простой вид субсолидусной фазовой диаграммы у системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ , характеризующейся четырьмя квазибинарными разрезами  $\text{LiKWO}_4\text{--KYb}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--KYb}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2\text{--KYb}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{LiYb}_5(\text{WO}_4)_8\text{--KYb}(\text{WO}_4)_2$  (рис. 1.16).

Направление триангулирующих сечений неодимовой и диспрозиевой систем в области  $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2\text{--Li}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--KLn}(\text{WO}_4)_2$  аналогично представленному на рисунке. Их отличительной особенностью является наличие широких областей



**Рисунок 1.16.** Субсолидусное строение системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--Yb}_2(\text{WO}_4)_3$  [5].

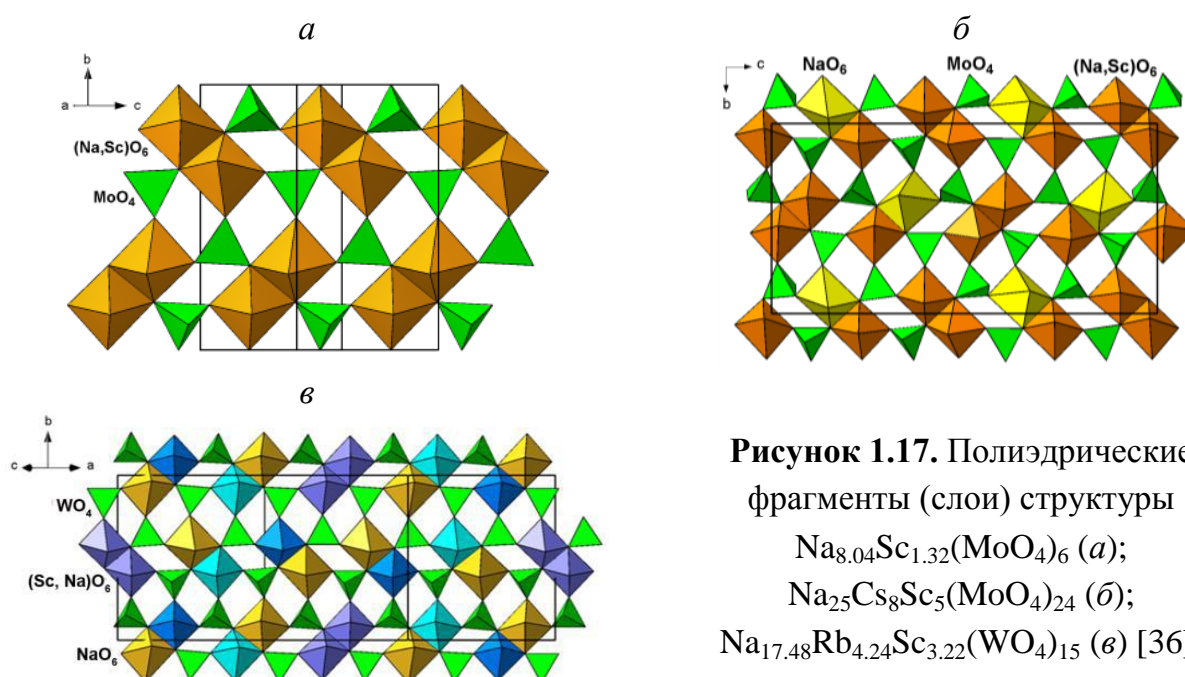
гомогенности у двойных вольфраматов различной стехиометрии на ограничивающих сторонах рассматриваемых концентрационных треугольников.

Более интересные результаты получены при рентгенографическом исследовании субсолидусных областей натрийсодержащих систем  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Rb}_2\text{WO}_4\text{--R}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $R = \text{In, Sc}$ ), выполненном лишь несколько лет назад.

Показано [3, 4], что эти системы являются фазообразующими и характеризуются образованием в случае  $R = \text{In}$  одной, в случае  $R = \text{Sc}$  – двух

промежуточных фаз. Одно из соединений скандиевой системы –  $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  – изоформульно тройным молибдатам, формирующимся в аналогичных цезийсодержащих системах [2], и имеет сходное с ними строение. Второй натрий-рубидий-скандиевый вольфрамат, а также тройной вольфрамат натрия-рубидия-индия построены на основе аллюодита. К этой же структурной группе относится и фаза, выявленная в системе  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--In}_2(\text{WO}_4)_3$  [35]. Получены монокристаллы, проведен рентгеноструктурный анализ и в процессе расшифровки структуры уточнен состав двух аллюодитоподобных вольфраматов [4, 33, 35, 36].

Установлено, что  $\text{Na}_{2.98}\text{K}_{1.33}\text{In}_{0.56}(\text{WO}_4)_3$  кристаллизуется в моноклинной сингонии и изоструктурен аллюодиту (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 13.0795(3)$ ,  $b = 13.8749(3)$ ,  $c = 7.4054(2)$  Å,  $\beta = 111.491(1)^\circ$ ,  $R = 0.022$ ) [35]. Структура  $\text{Na}_{17.48}\text{Rb}_{4.24}\text{Sc}_{3.22}(\text{WO}_4)_{15}$  (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 27.3176(9)$ ,  $b = 13.8490(5)$ ,  $c = 17.4518(5)$  Å,  $\beta = 108.213(1)^\circ$ ,  $R = 0.050$ ) принадлежит к новому типу аллюодитоподобных сверхструктур с пятикратно увеличенным объемом ячейки. Вектора элементарной ячейки связаны с осями ячейки аллюодита соотношениями:  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 - 2.5\mathbf{c}_0$ ,  $\mathbf{b} = \mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{c} = \mathbf{a}_0 + 2.5\mathbf{c}_0$ . В структуре октаэды вокруг позиций (Sc, Na) и Na соединяются между собой ребрами и по общим вершинам с тетраэдрами  $\text{WO}_4$  в типичный для аллюодитов слой (рис. 1.17, в) и далее –



в сложный трехмерный каркас, в сквозных каналах которого, идущих вдоль [101], совместно расположены катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Rb}^+$  с КЧ = 6–9. Модуляция структуры аллюодита в  $\text{Na}_{17.48}\text{Rb}_{4.24}\text{Sc}_{3.22}(\text{WO}_4)_{15}$ , как и в ряде тройных молибдатов (например,  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ,  $R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$ ), очевидно, обусловлена приспособлением к замещению натрия крупными катионами рубидия или цезия, что при определенных условиях может привести к качественной перестройке структурных фрагментов. Структурное сходство этих фаз хорошо видно при сравнении слоистых фрагментов (рис. 1.17), которые отличаются способами упорядочения катионов  $\text{Na}^+$  и  $R^{3+}$  в октаэдрических позициях [4, 33, 35, 36]. Особенности строения аллюодитоподобных вольфраматов позволяют ожидать повышенной ионной проводимости, характерной для многих соединений данного структурного типа.

Сведений о фазообразовании в системах  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$  ( $M$  – одно-,  $R$  – трехвалентный металл,  $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ), синтезе или характеристике серебрясодержащих тройных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных элементов нами в литературе не обнаружено.

## Заключение

Анализ литературных источников, представленных в данной главе, показывает, что к моменту начала выполнения наших исследований (2014 г.):

- ✓ Среди тройных молибдатов, содержащих два различных однозарядных и трехзарядный катионы, наиболее изученными являлись литийсодержащие фазы. Было установлено субсолидусное строение систем, в которых они образуются, разработаны условия получения этих соединений, проведена всесторонняя (в том числе, структурная) характеристика большинства из них.
- ✓ Систематическое изучение систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs(Rb)}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  существенно расширило группу тройных молибдатов одно-одно-трехвалентных металлов за счет натрийсодержащих фаз. Показано, что особенности строения многих из них способствуют проявлению повышенной ионной проводимости.
- ✓ Сведения о тройных вольфраматах, в состав которых наряду с трехвалентным металлом, входят два различных однозарядных катиона, ограничивались лишь несколькими работами.
- ✓ Данные по серебросодержащим молибдатам и вольфраматам одно- и трехвалентных металлов отсутствовали полностью.

Это предопределило выбор темы настоящего исследования, целью которого являлись поиск, синтез и исследование свойств новых сложных серебросодержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов.

## ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ.

### МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1 Характеристика исходных веществ

Исходными веществами для получения средних, двойных и тройных молибдатов и вольфраматов служили промышленные реактивы  $\text{AgNO}_3$  квалификации «ч.д.а.»,  $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $R = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$ ),  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$  («х.ч.»),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , («ос.ч.»), оксиды РЗЭ с содержанием основного компонента не менее 99.9 %.

Триоксиды молибдена и вольфрама, необходимые для синтеза всех исходных веществ, плавятся при 802 и 1472°C и заметно возгоняются при температурах выше 600 и 800°C соответственно [37]. С учетом этого при проведении реакций с их участием процесс осуществляли стадийно, начиная с низких температур и включая многократную промежуточную гомогенизацию, направленную на связывание  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ .

Синтез молибдата (вольфрамата) серебра (I) осуществляли по реакции



Прокаливание стехиометрической смеси нитрата серебра (I) и оксида молибдена (вольфрама) (VI) начинали с 350°C, постепенно повышая температуру нагревания до 400°C (в течение 10 часов), а затем осуществляя отжиг в течение 50–60 часов при температуре 500°C ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ), 550°C ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ).

Молибдаты и вольфраматы цезия, рубидия синтезировали 80–100 часовым отжигом стехиометрических количеств карбонатов этих щелочных элементов и триоксида молибдена (вольфрама) в интервале температур 450–550°C, молибдаты лантаноидов – при 450–800°C в течение 100 ч из  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  или  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$  и  $\text{MoO}_3$ . При использовании нитратов отжиг начинали при более низкой температуре.

$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  синтезировали многостадийным прокаливанием стехиометрических количеств  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$  (начальная температура отжига – 450, конечная – 850°C,

общее время обработки 80–100 ч, через каждые 15–20 ч – промежуточные перетиранья).

Наряду с промышленным  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  применялся молибдат висмута, полученный взаимодействием оксидов висмута и молибдена при 450–500°C.

Средние молибдаты (вольфраматы) индия и скандия получали прокаливанием стехиометрических количеств оксидов трехвалентного металла и молибдена (вольфрама) при начальной температуре 500°C в течение 20–40 ч и конечной – 700–750°C (молибдаты), 800–850°C (вольфраматы) в течение 80 ч.

Молибдаты алюминия, железа (III) и хрома (III) получали прокаливанием стехиометрических смесей  $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3$  при 300–450°C в течение 25–40 ч с последующим отжигом при 600°C (60 ч).

Однофазность синтезированных препаратов контролировали рентгенографически. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с литературными данными [38, 39] и базой данных ICDD PDF-2 [40].

Исходные вещества для твердофазных синтезов с целью обезвоживания перед использованием, как правило, прокаливали при температурах на 100–200°C ниже разложения, плавления или возгонки.

## 2.2 Синтез образцов

В данной работе для изучения фазовых равновесий, а также синтеза соединений использовали метод твердофазных реакций [41, 42].

Реакционные смеси готовили тщательным смешиванием рассчитанных количеств исходных компонентов с последующим многочасовым отжигом и многократным перетираньем в яшмовых или агатовых ступках. Прокаливание образцов проводили в фарфоровых или алундовых тиглях с последовательным повышением температуры через 50–100°C с закалкой на воздухе. Фазовый состав отожженных смесей контролировали рентгенографически. При интерпретации результатов рентгенофазового анализа, наряду с данными литературных источников, использовали материалы базы данных ICDD PDF-2. Образцы, неравновесные по фазовому составу, отжигали дополнительно.

В основе поиска новых серебродержащих соединений лежало сочетание направленного синтеза формульных аналогов известных, прежде всего, натриевых молибдатов [2] и систематического изучения субсолидусной области соответствующих солевых систем. Изучение тройных солевых систем осуществляли методом «пересекающихся разрезов». При этом рентгенографически определяли фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из фаз, лежащих на элементах ограничения, и некоторых гипотетических фаз. Дополнительно изучали наиболее интересные области систем, а также минимум по одному составу из каждой трехфазной области.

Правильность проведения триангуляции контролировали с помощью соотношений [43]:

$$R_1 = (M + M^{\text{инк}}) + 3(S + T),$$

$$T_1 = 1 + (M + M^{\text{инк}}) + 2(S + T),$$

где  $R_1$  – число частично квазибинарных разрезов,

$T_1$  – число вторичных тройных систем,

$M$ ,  $S$  – количество двойных и тройных конгруэнтно плавящихся фаз соответственно,

$M^{\text{инк}}$ ,  $T$  – количество двойных и тройных инконгруэнтно плавящихся фаз соответственно.

Прокаливание образцов осуществлялось в муфельных печах SNOL-8.2/1100.

Необходимые для рентгеноструктурных исследований монокристаллы ряда новых соединений получали кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования [44]. Оптимальные условия проведения раствор-расплавного эксперимента подбирали эмпирически, начальную и конечную температуру охлаждения выбирали с учетом данных термического анализа. Опыты по кристаллизации проводили в шахтных печах. Нагрев шихты, её изотермическую выдержку и последующее медленное охлаждение осуществляли с помощью терморегуляторов РИФ-101М с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

## 2.3 Методы исследования

В настоящей работе в основном использовали методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того, привлекали рентгенофлуоресцентный анализ, метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения и метод импедансной спектроскопии.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\lambda\text{CuK}\alpha$ , вторичный монохроматор, шаг сканирования  $0.02076^\circ$ ). Первичная обработка рентгенограмм осуществлялась с помощью программы PROFAN из пакета программ CSD. Параметры элементарных ячеек поликристаллических образцов рассчитывали методом подбора изоструктурного соединения. Метрики уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов. В качестве критерия правильности индцирования рентгенограммы использовали критерий Смита-Снайдера  $F_{30}$  [45].

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** выращенных нами монокристаллов выполнен в группе д.х.н., проф. С.Ф. Солодовникова (лаборатория кристаллохимии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск).

Массивы экспериментальных данных для структурных исследований получены при комнатной температуре на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\varphi$ -сканирование с интервалом сканирования  $0.5^\circ$ ) в полусфере обратного пространства. Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнялись с помощью комплекса программ SHELX-97 [46].

Уточнение кристаллических структур некоторых соединений проводили по порошковым данным методом **полнопрофильного анализа (методом Ритвельда)** [47], программное обеспечение GSAS [48], JANA2006 [49].

Исследования методом **дифференциальной сканирующей калориметрии** осуществляли на синхронном термоаналитическом комплексе NETZSCH STA 449C,  $V_{\text{нагр. (охл.)}} = 10^\circ/\text{мин.}$

Элементный состав образцов устанавливали методом **рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА)** на приборе Axios Advanced фирмы PANalytical (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, г. Москва). В качестве источника возбуждения характеристического излучения использовали рентгеновскую трубку с Rh-анодом мощностью до 4 кВт. Возбужденное излучение регистрировалось сканирующим каналом с пятью сменными волновыми кристаллами и детектором. Геометрия расположения пробы – облучение «на пролет». Измерения проводились в вакууме. Пробы для анализа готовили в виде таблеток со связующим веществом  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$  в соотношении 5:1.

Реакция **генерации второй оптической гармоники лазерного излучения (ГВГ)** (Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова, г. Москва) поликристаллических образцов измерялась в режиме отражения на двухканальной высокочувствительной установке на мелкодисперсном порошке. В качестве источника излучения использовали импульсный лазер с длиной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности. Эталон служил препарат из измельченного до дисперсности 3–5 мкм кристаллического  $\alpha$ -кварца.

Для изучения **ионопроводящих свойств** применяли керамические образцы в виде таблеток диаметром 8–10 мм и высотой 1–2 мм, на плоские поверхности которых наносили платиновые электроды. Электропроводность измеряли двухконтактным методом импедансной спектроскопии при нагревании и охлаждении со скоростью 2 град/мин в диапазоне частот  $0.3\text{--}10^6$  Гц в лаборатории оксидных систем БИП СО РАН (импедансметр «Z-1500J») и на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (импеданс-анализатор Novocontrol Beta-N, измерительная ячейка ProboStat).

## Глава 3 ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ



( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ;  $R$  – трехвалентный металл)

Необходимые для изучения тройных систем данные по двойным системам  $M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag, K, Rb, Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл), ограничивающим концентрационные треугольники, взяты из литературы, по системам  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) – получены в рамках настоящего исследования.

### 3.1 Системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$ ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) [50–53]

Стороны  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) являются общими для всех изученных в настоящей работе концентрационных треугольников тройных солевых систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Информация как об исследовании фазообразования в этих системах, так и о существовании двойных молибдатов серебра с калием, рубидием и цезием, не обнаружена. Поэтому системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) рентгенографически изучались нами в субсолидусной области во всём концентрационном диапазоне через 5–10, а вблизи составов выявленных промежуточных фаз (на первых этапах исследования<sup>1</sup>) – через 2.5–5 мол. %.

Установлено, что система  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}K_2\text{MoO}_4$  характеризуется образованием двойных молибдатов  $\text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$  и  $\sim\text{AgKM}_2\text{MoO}_4$ , обладающих заметной областью гомогенности. Появление  $\sim\text{AgKM}_2\text{MoO}_4$  в реакционных смесях фиксируется при 300°C, с повышением температуры до 350°C можно наблюдать образование второго соединения  $\text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$ .

В системе молибдат серебра – молибдат рубидия установлено образование соединения состава  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , появление которого в реакционных смесях рентгенографически фиксируется уже при 200°C. Равновесное состояние системы достигнуто при 380°C.

Промежуточной фазой системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}Cs_2\text{MoO}_4$  является двойной

---

<sup>1</sup> При необходимости проводили более детальное исследование протяженности области гомогенности полученных фаз (см. гл. 4).

молибдат  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  (состав определен в ходе расшифровки структуры монокристалла, см. раздел 4.1). Образование этого соединения, по данным РФА, начинается при  $300^\circ\text{C}$ , однако добиться равновесия рассматриваемой системы и получить  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  в однофазном поликристаллическом состоянии, не удалось. Попытки увеличения продолжительности отжига реакционных смесей ( $300^\circ\text{C} - 50$  ч,  $330^\circ\text{C} - 100$  ч,  $350^\circ\text{C} - 100$  ч,  $370^\circ\text{C} - 300$  ч) не привели к положительному результату.

### 3.2 Фазообразование в системах

#### $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}Bi_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ )

##### 3.2.1 Характеристика элементов ограничения

Ограничивающие системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) описаны выше.

Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}Bi_2(\text{MoO}_4)_3$  построена в [15, 54], субсолидусные области аналогичных калиевой, рубидиевой и цезиевой систем изучены рентгенографически [1, 55].

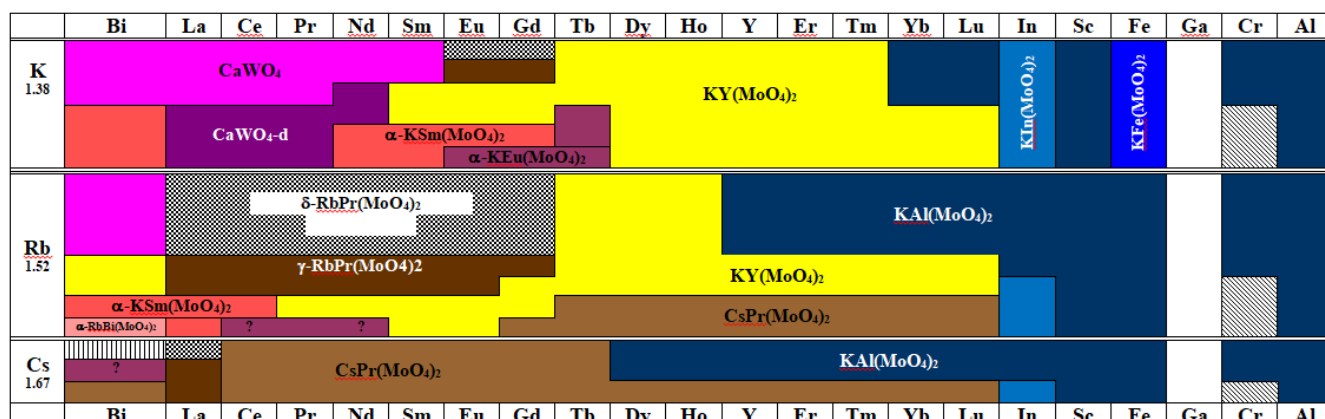
В системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}Bi_2(\text{MoO}_4)_3$  образуется единственное промежуточное соединение  $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , в остальных – наряду с фазой состава 1:1 существует двойной молибдат  $M_5Bi(\text{MoO}_4)_4$ .

Двойной молибдат  $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$  плавится конгруэнтно при  $825^\circ\text{C}$ , не претерпевает полиморфных превращений и принадлежит к структурному типу шеелита [56]. В отличие от этого соединения у  $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$  известны две,  $\text{RbBi}(\text{MoO}_4)_2$  – четыре,  $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$  – три полиморфных модификации (рис. 3.1, табл. 1П).

Нами  $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{RbBi}(\text{MoO}_4)_2$  синтезированы в моноклинной форме, их рентгенограммы аналогичны представленным в [57] и [58] соответственно,  $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$  – в ромбической сингонии (стр. тип  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ , пр. гр. *Pcsm*) [59].

Двойные молибдаты  $M_5Bi(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K, Rb}$ ) принадлежат к семейству пальмиерита и имеют инконгруэнтный тип плавления.  $\text{Cs}_5Bi(\text{MoO}_4)_4$  обладает моноклинной симметрией (пр. гр. *Cc*) и строением, отличным от структуры

других двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и трехвалентных элементов аналогичного состава [60–64].



**Рисунок 3.1.** Схема распределения  $M^+R^{3+}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) по структурным типам [1].

Характеристика структурных типов представлена в таблице 1П.

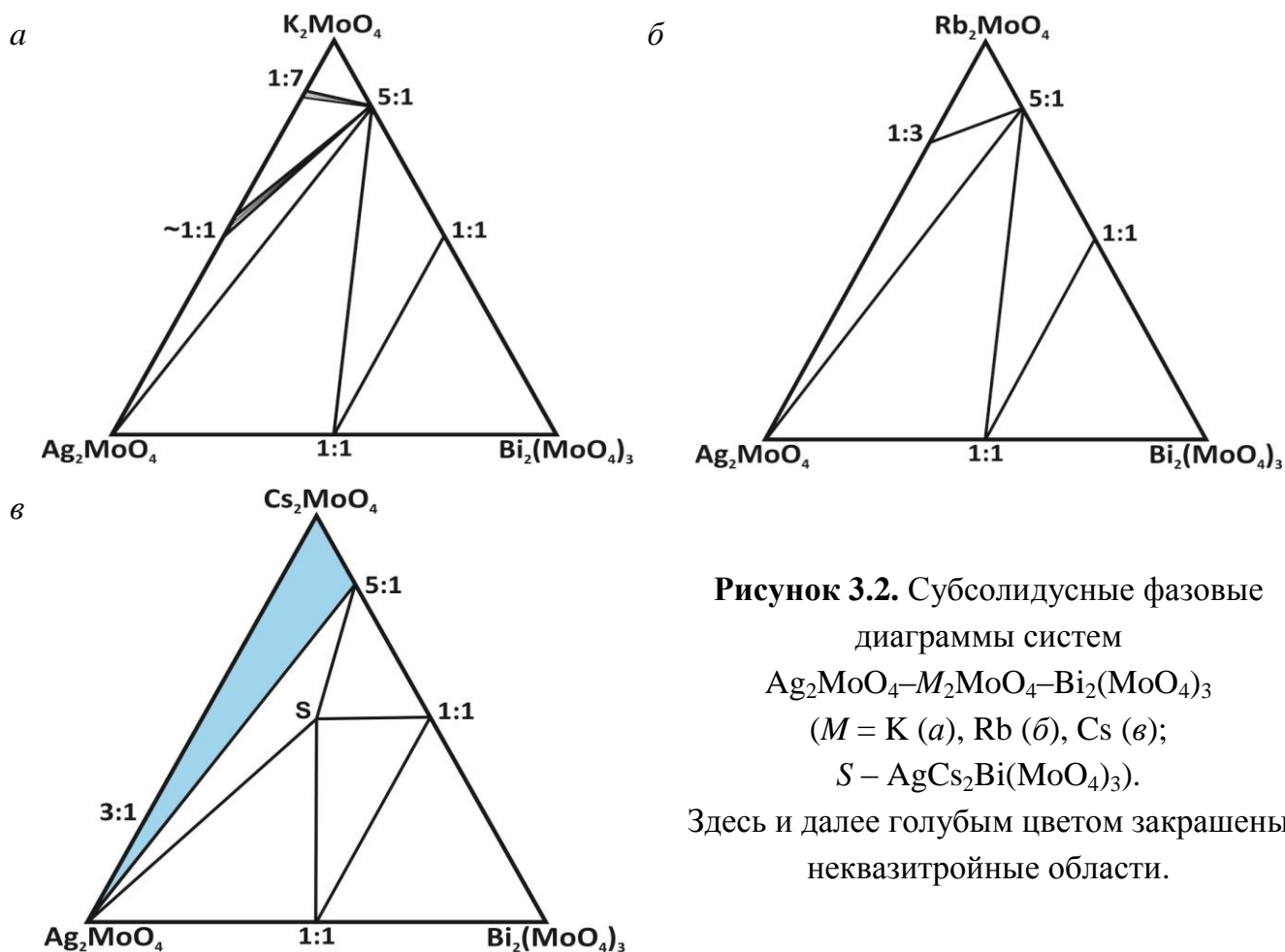
### 3.2.2 Системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [65–68]

Фазовые равновесия в тройных солевых системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) исследованы в температурном интервале 350–500 ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ ) и 350–550°C ( $M = \text{Cs}$ ) с шагом 20–50°C.

Субсолидусное строение изученных систем иллюстрирует рисунок 3.2, результаты РФА некоторых равновесных образцов двух из них представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

В системах с участием молибдатов калия и рубидия тройные молибдаты не обнаружены (рис. 3.2, а, б). Как видно, направление их триангулирующих разрезов подобно, отличия обусловлены лишь различиями в количестве и составе двойных молибдатов в ограняющей системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ ).

В системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  в точке пересечения разрезов  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$  и « $\text{AgCsMoO}_4$ »– $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$  рентгенографически установлено существование единственной промежуточной фазы состава  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  (рис. 3.2, в). Квазибинарными разрезами являются  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{S--Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{S--Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{S--CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{S--AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2\text{--}\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ . Область, прилегающая к ограняющей стороне  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , не является квазитройной.



**Рисунок 3.2.** Субсолидусные фазовые диаграммы систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}$  (а),  $\text{Rb}$  (б),  $\text{Cs}$  (в);  $S - \text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ ).  
Здесь и далее голубым цветом закрашены неквазитройные области.

Т а б л и ц а 3.1

**Фазовый состав некоторых образцов системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $400^\circ\text{C}$ ,  $80\text{ч}$ )**

№ точки	Состав исходных смесей	Фазовый состав продуктов отжига
1	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S, \text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, \text{Ag}_2\text{MoO}_4$
2	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$S$
3	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 4\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$S, \text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$
4	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$	$S, \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$
	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	
5	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2 + \text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2, \text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$
	$2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	
6	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S, \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2, \text{Ag}_2\text{MoO}_4$
7	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2 + 4\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, S, \text{Ag}_2\text{MoO}_4$
8	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 4\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$S, \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2, \text{Ag}_2\text{MoO}_4$
9	$7\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 11\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 4\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S, \text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, \text{Ag}_2\text{MoO}_4$
10	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2 + 3\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2, \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$

11	$4\text{Ag}_2\text{MoO}_4+7\text{Cs}_2\text{MoO}_4+7\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	S, $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$
12	$4\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
13	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4+3\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ , S
14	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Cs}_2\text{MoO}_4+2\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , S
15	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{Cs}_2\text{MoO}_4+14\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$
16	$4\text{Ag}_2\text{MoO}_4+5\text{Cs}_2\text{MoO}_4+\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$
17	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{Cs}_2\text{MoO}_4+\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	S, $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
18	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+6\text{Cs}_2\text{MoO}_4+3\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	S, $\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$
19	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2+3\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	S, $\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$
20	$8\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$

Т а б л и ц а 3.2

**Фазовый состав некоторых образцов системы  
 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  (450°C, 80ч)**

№ точки	Состав исходных смесей	Фазовый состав продуктов отжига
1	$7\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
2	$7\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
3	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
4	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
5	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{K}_2\text{MoO}_4+\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
6	$\text{K}_2\text{MoO}_4+\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
7	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2+\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$
	$2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2+\text{K}_2\text{MoO}_4+\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	
8	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{K}_2\text{MoO}_4+14\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$
9	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4+5\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$
	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4+4\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	
10	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4+2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$
11	$\text{K}_2\text{MoO}_4+\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
12	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
13	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+8\text{K}_2\text{MoO}_4+\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$
14	$7\text{Ag}_2\text{MoO}_4+11\text{K}_2\text{MoO}_4+4\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$

15	$9\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, \text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4, \text{K}_2\text{MoO}_4$
16	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 7\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, \sim\text{AgKMoO}_4$
17	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 6\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2, \text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$
18	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4 + \text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4, \text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$
	$6\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$	

### 3.3 Фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}Ln_2(\text{MoO}_4)_3$

#### 3.3.1 Характеристика элементов ограничения

Сведения о двойных системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$  ( $M = \text{K--Cs}$ ) представлены в разделе 3.1, системы  $M_2\text{MoO}_4\text{--}Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag, K--Cs}$ ) и синтезированные в них фазы достаточно подробно описаны в литературе [1, 16, 38, 69–76]. Обобщенные данные по фазообразованию в них приведены в таблице 3.3. Согласно [1], отличительной особенностью систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  является протекание при низких температурах наряду с реакциями присоединения процессов обмена. После отжига реакционных смесей при 350–400°C эти системы ведут себя как квазибинарные.

Как видно из таблицы 3.3, во всех системах указанного типа образуются двойные молибдаты состава 1:1.

Т а б л и ц а 3.3

Составы двойных молибдатов в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--}Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag, K, Rb, Cs}$ ) [1]

$Ln$ M	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Ag	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 1:5	1:1 (1:5)	1:1 (1:5)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
K	5:1 1:1 1:5	5:1 1:1 1:5	5:1 1:1 1:5	5:1 1:1 1:5	5:1 1:1 1:5	5:1 1:1 1:5	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1
Rb	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1	5:1 1:1
Cs	3:1 1:1	1:1	3:1 1:1	3:1 1:1	1:1 1:3*	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	7:3* 1:1	1:1	1:1

\* Соединение существует в узком температурном интервале; соединения, не выделенные в индивидуальном состоянии, заключены в скобки.

$\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  структурно очень близки шеелиту, но отличаются от него принадлежностью к иной пространственной группе (пр. гр.  $I\bar{4}$ ) [72]. В случае, когда и  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  шеелитоподобны, в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  кроме того формируются промежуточные катион-дефицитные фазы  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  ( $\text{Ag}_{1/8}\text{Ln}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ ) с шеелитоподобной несоразмерно модулированной структурой (моноклинная сингония, пр. гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ ), имеющие, как и  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ , заметные области гомогенности [1, 16, 77, 78]. Калиевые, рубидиевые и цезиевые двойные молибдаты состава  $\text{MLn}(\text{MoO}_4)$  в структурном плане существенно разнообразнее, чем серебросодержащие фазы (рис. 3.1, табл. П1). В то же время, в калиевых (как и в серебряных) системах при значительной структурной общности  $\text{MLn}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ , построенных на основе структуры шеелита, соединения состава 1:1 обладают достаточно протяженными областями гомогенности, а также наблюдается формирование шеелитоподобных твердых растворов на основе фаз  $\text{MLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  с несоразмерно модулированной шеелитоподобной структурой [1, 77–80]. Фазообразование в системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  отличается от предыдущих отсутствием соединений в области, богатой молибдатом редкоземельного элемента. Наличие существенной области гомогенности зафиксировано у  $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$  с  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$  [81–83].

Во всех системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) наблюдается образование инконгруэнтно плавящихся двойных молибдатов  $\text{M}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ , не обладающих заметными областями гомогенности и в основном построенных на основе минерала пальмиерита [62–64, 69, 78, 84].

В цезиевых системах наряду с соединениями состава 1:1 обнаружены фазы  $\text{Cs}_3\text{Ln}(\text{MoO}_4)_3$ , характерные только для крупных РЗЭ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ ) и разлагающиеся в твердой фазе при 765–710°C [85]. Соединения составов 1:3 и 7:3, зафиксированные у  $\text{Sm}$  и  $\text{Yb}$  соответственно, существуют только в узком температурном интервале при высоких температурах [84].

Двойные молибдаты, необходимые для исследования, синтезированы в соответствии с рекомендациями [16, 82–88]. Параметры их элементарных ячеек были близки приводим в [89].

Анализ литературных данных по трансформации фазовых отношений в зависимости от РЗЭ в двойных ограничивающих системах  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = Ag, K, Rb, Cs$ ) и структуре образующихся в них соединений позволил выбрать реперные объекты для изучения характера фазовых равновесий в тройных солевых системах  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ . Исследованию подвергались системы с участием лантана, неодима, диспрозия, иттербия и/или лютеция.

### 3.3.2 Системы $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ ( $M = K, Rb, Cs$ ) [65, 66]

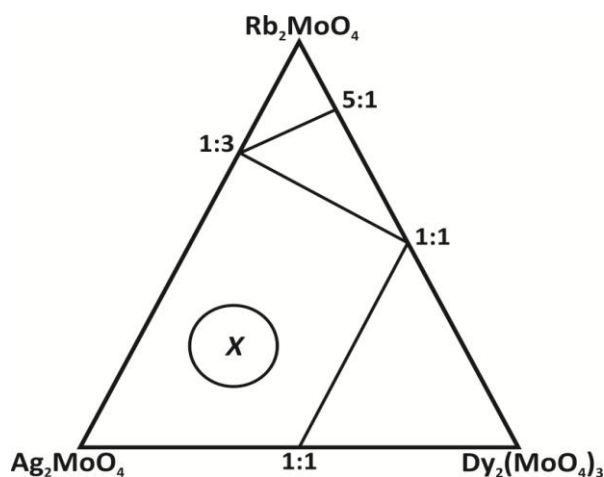
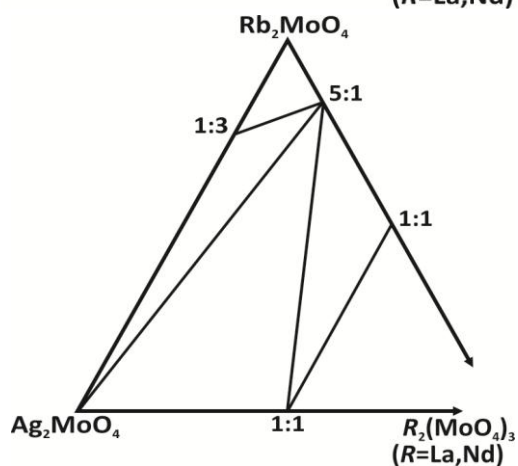
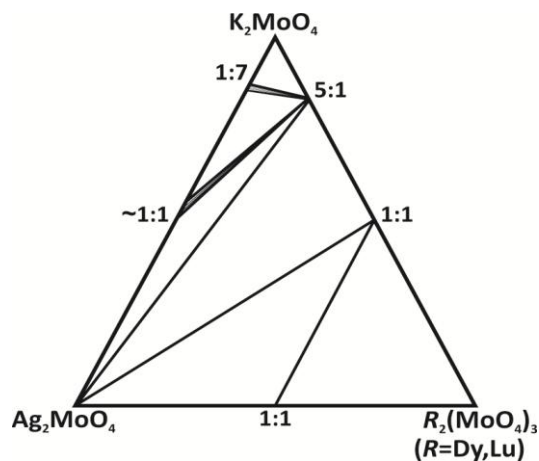
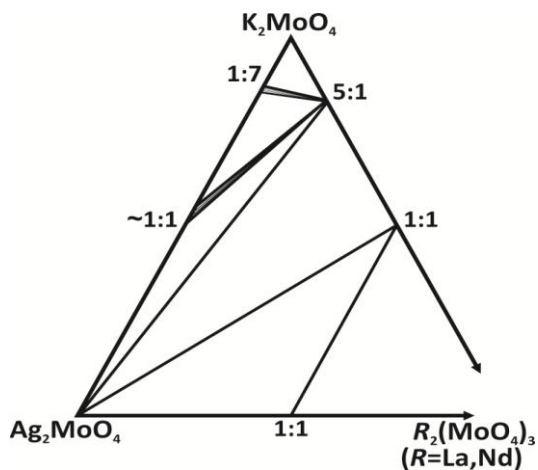
Изучение фазообразования в системах  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) проводилось в интервале температур 350–550°C с шагом 20–40°C. В серебро-калиевых системах с участием молибдатов La, Nd, Dy, Lu, рубидиевых и цезиевых системах с легкими лантаноидами тройные соединения не образуются. В качестве примера на рисунке 3.3 представлены схемы фазовых равновесий систем  $Ag_2MoO_4-K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $Ln = La, Nd, Dy, Lu$ ) и  $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $Ln = La, Nd$ ).

Характер фазовых равновесий в системе  $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-Dy_2(MoO_4)_3$  существенно сложнее (рис. 3.4): в концентрационной области  $Ag_2MoO_4-AgRb_3(MoO_4)_2-RbDy(MoO_4)_2-AgDy(MoO_4)_2$  зафиксировано формирование промежуточной фазы, локализовать которую не удалось.

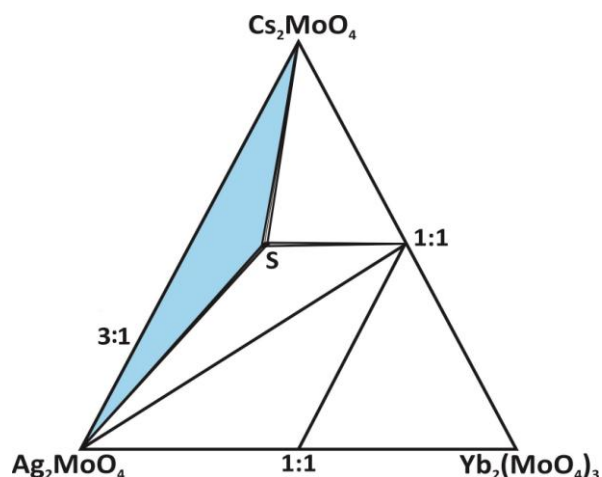
Аналогичные соединения образуются и в серебро-рубидиевых системах с участием других лантаноидов, следующих за самарием. К сожалению, пока получить монокристаллы хотя бы одного из представителей этой серии тройных молибдатов, что позволило бы установить их состав и охарактеризовать строение, мы не смогли.

Является фазообразующей и система  $Ag_2MoO_4-Cs_2MoO_4-Yb_2(MoO_4)_3$ : в ней обнаружен тройной молибдат, аналогичный  $Na_{13-3x}Cs_{11}Ln_{2+x}(MoO_4)_{15}$  ( $Ln = Tm, Yb$ ,

Lu,  $x = 1.8-2$ ) [2]. Система характеризуется стабильными (при температуре 400°C) разрезами  $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2-\text{CsYb}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{CsYb}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{S}$ ,  $\text{S}-\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{S}-\text{CsYb}(\text{MoO}_4)_2$  (рис. 3.5). Область, прилегающая к ограничивающей стороне  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , не является квазитройной.



**Рисунок 3.4.** Направление некоторых квазибинарных разрезов в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{Rb}_2\text{MoO}_4-\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$ .



**Рисунок 3.5.** Схема субсолидусных фазовых равновесий системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{Cs}_2\text{MoO}_4-\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{S} - \text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{Yb}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ).

Попытки синтезировать это соединение с другими лантаноидами имели успех только в случае лютеция.

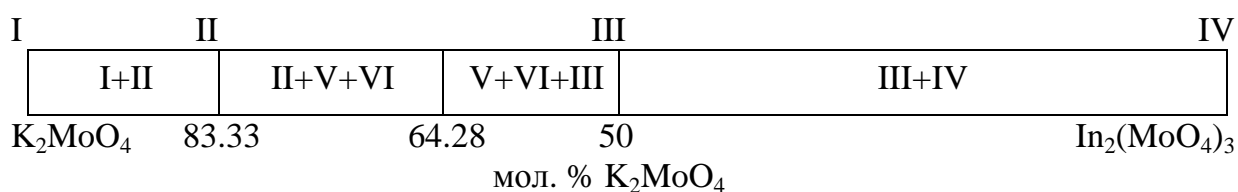
### 3.4 Фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$

( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $R \neq \text{Bi, Ln}$ )

#### 3.4.1 Характеристика элементов ограничения

Двойные солевые системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) – общие для всех концентрационных треугольников, исследованы нами и описаны выше (раздел 3.1). Сведения о системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag, K--Cs}$ ,  $R \neq \text{Bi, Ln}$ ) почерпнуты из литературы.

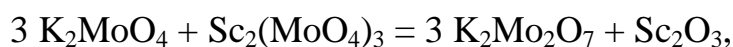
В системе  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ , по данным [90, 91], образуются двойные молибдаты составов  $\text{K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{K}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ , однако в более поздних работах показано, что последнее соединение, по-видимому, не существует, а характер фазовых соотношений значительно сложнее представленного в [90]. Согласно [1, 19, 23],  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  является нестабильным разрезом тройной оксидной системы  $\text{K}_2\text{O--MoO}_3\text{--}\text{In}_2\text{O}_3$ , квазибинарность которого при 300–400°C нарушают обменные процессы, приводящие к образованию  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а при 450°C –  $\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 3.6).



**Рисунок 3.6.** Диаграмма фазовых полей системы  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  при 450 [1, 23].

I –  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ; II –  $\text{K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ ; III –  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ ; IV –  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; V –  $\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$ ; VI –  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

В системе  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  при относительно низких температурах (300–350°C) зафиксировано нарушение квазибинарности за счет протекания обменного процесса



однако, уже при 450°C рассматриваемый разрез становится квазибинарным [19] и характеризуется образованием трех двойных молибдатов составов  $\text{K}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ ,

$K_3Sc(MoO_4)_3$  и  $KSc(MoO_4)_2$ , сведения о строении и свойствах которых широко представлены в литературе [63, 64, 90, 92–96].

По данным [63, 90, 91], в системах  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = In, Sc$ ) обнаружены соединения  $Rb_5R(MoO_4)_4$  и  $RbR(MoO_4)_2$ .

Длительное время считалось, что системы  $Cs_2MoO_4-In_2(MoO_4)_3$  и  $Cs_2MoO_4-Sc_2(MoO_4)_3$  характеризуются образованием единственной промежуточной фазы состава 1:1 [90]. Исследования, описанные в [1, 19], свидетельствуют о формировании в этих системах, наряду с  $CsR(MoO_4)_2$  ( $R = In, Sc$ ), двойных молибдатов предполагаемого состава  $Cs_3R(MoO_4)_3$ . Существование  $Cs_3R(MoO_4)_3$  ( $R = In, Sc$ ) подтверждено в [2]. Кроме того, согласно [1, 19], в скандиевой системе (в области составов  $Cs_2MoO_4-CsSc(MoO_4)_2$ ) при 400–450°C наблюдается нарушение квазибинарности, приводящее к появлению в равновесных реакционных смесях  $Cs_3ScMo_4O_{15}$ .

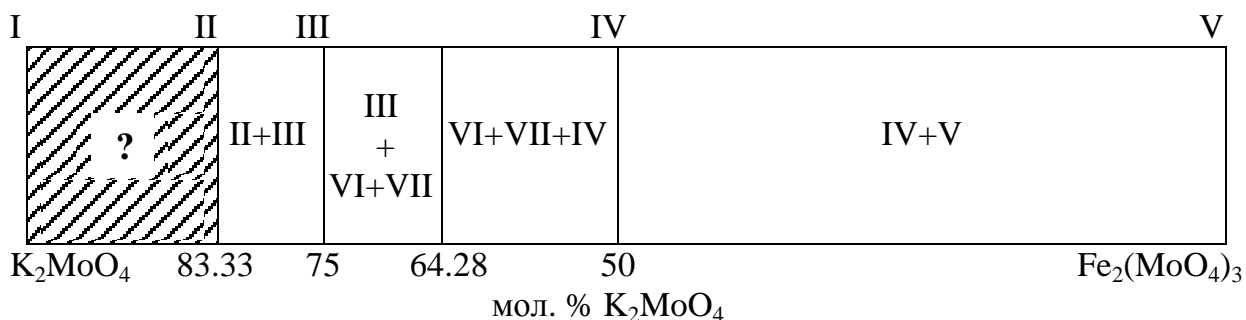
Во всех системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs; R = Fe, Cr, Al$ ) также образуются двойные молибдаты  $MR(MoO_4)_2$ . Кроме того, известны фазы составов  $M_5R(MoO_4)_4$  ( $M = K-Cs; R = Fe, Cr, Al$ ) и  $K_3Fe(MoO_4)_3$  [63, 69, 96–102]. Сведения [98, 99] о существовании  $M_3Cr(MoO_4)_3$  в [19] признаны ошибочными.

Характер фазовых равновесий в этих системах не менее (а зачастую, и более) сложен, чем в аналогичных системах с индием и скандием.

Так, согласно [19], системы  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Cs; R = Fe, Cr$ ) являются нестабильными разрезами тройных оксидных систем  $M_2O-MoO_3-R_2O_3$  при всех субсолидусных температурах. Диаграммы фазовых полей систем  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = Rb, Cs$ ) аналогичны приведенному на рисунке 3.6 для системы  $K_2MoO_4-In_2(MoO_4)_3$  [1, 19, 103]. Еще сложнее диаграмма системы  $K_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  [19], характеризующаяся не только существованием двух трехфазных областей, но и наличием неидентифицированной фазы в области, богатой молибдатов калия (рис. 3.7).

Значительной сложностью отличаются и системы  $M_2MoO_4-Cr_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ), где в концентрационной области  $M_2MoO_4-MCr(MoO_4)_2$  фиксируется присутствие двойных полимолибдатов  $M_3CrMo_4O_{15}$  и полимолибдатов щелочных

металлов. Кроме того, изучение этих систем затруднено появлением метастабильных эвтектик, доведение их до равновесного состояния также является проблематичным [19].

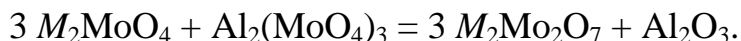


**Рисунок 3.7.** Диаграмма фазовых полей системы  $K_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  при  $400^\circ C$  [19].

I –  $K_2MoO_4$ ; II –  $K_5Fe(MoO_4)_4$ ; III –  $K_3Fe(MoO_4)_3$ ; IV –  $KFe(MoO_4)_2$ ; V –  $Fe_2(MoO_4)_3$ ;  
VI –  $K_3FeMo_4O_{15}$ ; VII –  $Fe_2O_3$ .

Заштрихована область, фазовый состав которой не идентифицирован.

В отличие от описанных выше систем с железом и хромом, системы  $M_2MoO_4-Al_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ) частично неквазибинарны лишь в низкотемпературной области, что связано с протеканием в этих условиях обменных реакций



При повышении температуры с ними конкурируют процессы, приводящие к образованию двойных молибдатов, и при  $450^\circ C$  указанные разрезы становятся квазибинарными [1].

Все существующие в рассмотренных системах двойные молибдаты плавятся инконгруэнтно [1]. Структурную принадлежность и полиморфизм соединений  $MR(MoO_4)_2$  ( $M = K-Cs$ ) иллюстрируют рисунок 3.1 и таблица 1П. Фазы состава 5:1 построены преимущественно на основе пальмиерита [96].  $K_3R(MoO_4)_3$  ( $R = Sc, Fe$ ) кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр.  $Pbc2_1$  [90, 93, 97]. Строение  $Cs_3R(MoO_4)_3$  ( $R = In, Sc$ ) пока не определено.

Двойных молибдатов со стехиометрией, отличной от 1:1, в системах  $Ag_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R \neq Ln$ ), нет.  $AgIn(MoO_4)_2$  плавится инконгруэнтно при  $660^\circ C$ . Кроме того, это соединение при  $610^\circ C$  претерпевает полиморфное превращение. Низкотемпературная форма имеет тетрагональную симметрию,

структура родственна  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$  (пр. гр.  $I4_1$ ). Высокотемпературная модификация кристаллизуется в структурном типе  $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ ) [104].  $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ ) принадлежат к двум структурным типам:  $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$  (н/т- $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ ) и  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (в/т- $\text{AgFe}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgCr}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgAl}(\text{MoO}_4)_2$ ) [1].

Попытки синтезировать  $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$  по обычной керамической технологии не привели к положительному результату. Он получен осаждением из водного раствора с последующим прокаливанием при  $450^\circ\text{C}$  [1, 105]. Соединение изоструктурно высокотемпературной форме  $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ , кристаллизуется в структурном типе  $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ . Полиморфизм не обнаружен, распадается в твердой фазе при  $530^\circ\text{C}$  [105]. Подчеркнем, что, несмотря на многочисленные попытки, нам так же не удалось получить  $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$  твердофазным путем.

Особняком стоят галлиевые системы: двойные молибдаты галлия с серебром, калием, рубидием и цезием неизвестны (хотя попытки их синтеза как по керамической технологии, так и осаждением из раствора предпринимались неоднократно), а  $\text{Ga}_2(\text{MoO}_4)_3$  не получен методом твердофазных реакций (имеются сведения лишь о его синтезе по золь-гель технологии [106]).

В заключение отметим, что взаимодействие компонентов в серебряносодержащих молибдатных системах с малыми трехвалентными металлами при низких температурах сопровождается обменными процессами; система  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  – неквазибинарна в концентрационном диапазоне  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AgAl}(\text{MoO}_4)_2$  при всех субсолидусных температурах [107].

Двойные молибдаты, необходимые для исследования систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ;  $R \neq \text{Bi}, \text{Ln}$ ), синтезированы в соответствии с рекомендациями [1, 19, 63, 90, 93, 104, 105].

### **3.4.2 Системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; $R \neq \text{Bi}, \text{Ln}$ ) [65–68, 108–114]**

С учетом данных по двойным ограничивающим системам изучено фазообразование в солевых системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ ,

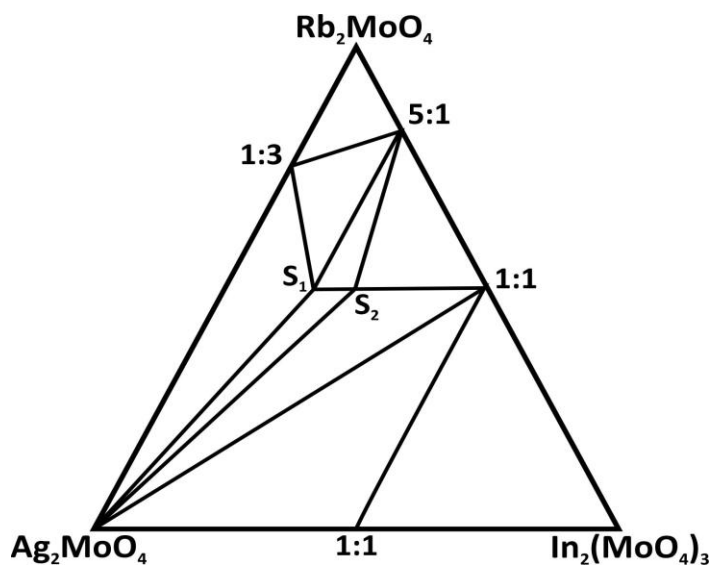
Cs;  $R \neq \text{Bi}, \text{Ln}$ ), в результате чего выявлено 9 новых соединений, восемь из которых получены в индивидуальном состоянии.

Эксперимент по исследованию фазообразования в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}$ ) осуществлялся в интервале температур 350–550°C с шагом 20–40°C.

В серебро-калиевых системах с участием молибдата индия тройные молибдаты не обнаружены. В скандиевой системе, в области, богатой молибдатом калия, фиксируется фаза, определить состав которой или подобрать структурный прототип пока не удалось.

Изучение систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}$ ) проводили в интервале температур 350–500°C с шагом 20–50°C.

Детальное изучение тройной солевой системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  позволило выявить существование двух промежуточных соединений составов  $\text{Ag}_7\text{Rb}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$  и  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ . Одно из них ( $\text{Ag}_7\text{Rb}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$ ) является формульным аналогом ранее полученного натрий-цезиевого молибдата  $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $x = 1.9$ – $2.0$ ) [2], другое



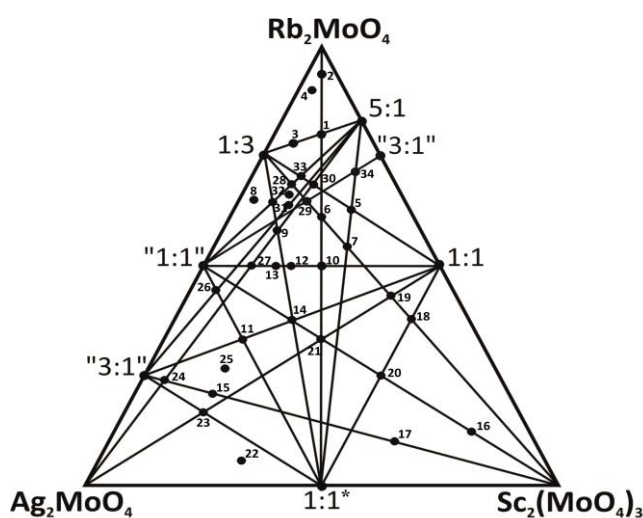
**Рисунок 3.8.** Субсолидусная фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$

$S_1$  –  $\text{Ag}_7\text{Rb}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$ ;

$S_2$  –  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ .

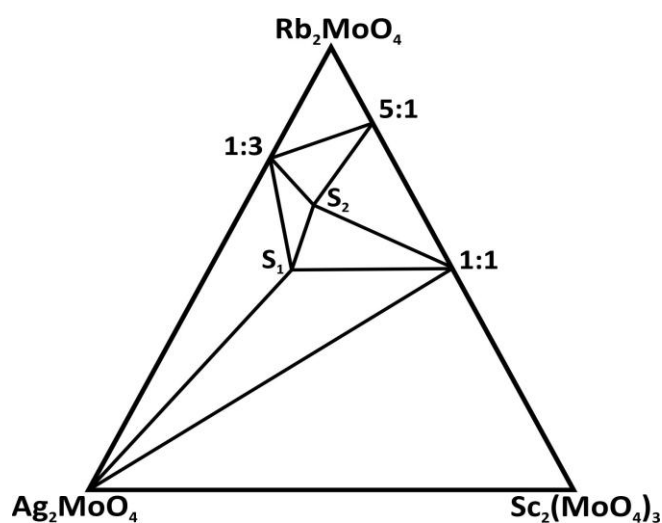
( $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ ) локализовано в точке пересечения разрезов  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$  и « $\text{AgRb}(\text{MoO}_4)_2$ »– $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ . Субсолидусная фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлена на рисунке 3.8. Как видно, система разбивается десятью квазибинарными разрезами  $S_1$ – $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Rb}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $S_1$ – $\text{Rb}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $S_2$ – $\text{Rb}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $S_2$ – $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $S_1$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $S_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $S_1$ – $S_2$  на девять вторичных треугольников.

Система  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  также является фазообразующей. В ней обнаружены тройной молибдат  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ , изоформульный и, по данным РФА, структурно близкий  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ , и соединение  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ , не имеющее стехиометрических и структурных аналогов среди тройных молибдатов и вольфраматов. Состав этой фазы соответствует точке пересечения разрезов  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  и « $\text{AgRbMoO}_4$ »–« $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ ». Рисунок 3.9 и таблица 3.4 иллюстрируют использование метода «пересекающихся разрезов» для установления субсолидусного строения рассматриваемой системы; на рисунке 3.10 приведена полученная ее субсолидусная фазовая диаграмма.



**Рисунок 3.9.** Иллюстрация к использованию метода «пересекающихся разрезов» системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

\* – фаза методом твердофазного синтеза не получена.



**Рисунок 3.10.** Схема фазовых равновесий системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$   
 $S_1$  –  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ ;  
 $S_2$  –  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ .

Как видно, фазовые равновесия в субсолидусной области рассматриваемой системы характеризуются 9 квазибинарными разрезами  $S_2\text{--AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{--Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $S_2\text{--Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $S_2\text{--RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $S_1\text{--RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $S_1\text{--}S_2$ ,  $S_1\text{--AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}S_1$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , которые разбивают концентрационный треугольник на восемь вторичных треугольников. Напомним, что двойной молибдат  $\text{AgSc}(\text{MoO}_4)_2$  методом твердофазных реакций не получается (с. 47), и в концентрационной области  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--RbSc}(\text{MoO}_4)_2\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  его появление рентгенографически не фиксируется (табл. 3.4).

## Фазовый состав некоторых образцов системы

 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  (430°C, 80ч) $S_1 = \text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ ,  $S_2 = \text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ 

№ точк и	Состав исходных смесей	Фазовый состав продуктов отжига
1	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+8\text{Rb}_2\text{MoO}_4+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
2	$0.5\text{Ag}_2\text{MoO}_4+9\text{Rb}_2\text{MoO}_4+0.5\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
3	$6\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+2\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
4	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+8.7\text{Rb}_2\text{MoO}_4+0.3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
5	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+2\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , $S_2$
6	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{Rb}_2\text{MoO}_4+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S_1$ , $S_2$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
7	$5\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+4\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S_1$ , $S_2$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
8	$3.5\text{Ag}_2\text{MoO}_4+6\text{Rb}_2\text{MoO}_4+0.5\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , $S_1$
9	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $S_1$ , $S_2$
10	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{Rb}_2\text{MoO}_4+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S_1$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
11	$1.5\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Rb}_2\text{MoO}_4+0.5\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $S_1$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
12	$7\text{Ag}_2\text{MoO}_4+11\text{Rb}_2\text{MoO}_4+4\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S_1$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
13	$5\text{Ag}_2\text{MoO}_4+7\text{Rb}_2\text{MoO}_4+2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$S_1$
14	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{Rb}_2\text{MoO}_4+2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $S_1$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
15	$9\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{Rb}_2\text{MoO}_4+2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $S_1$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
16	$1.5\text{Ag}_2\text{MoO}_4+1.5\text{Rb}_2\text{MoO}_4+7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$
17	$3\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Rb}_2\text{MoO}_4+6\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$
18	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$
19	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+6\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
	$2\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	
20	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Rb}_2\text{MoO}_4+2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$
21	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Rb}_2\text{MoO}_4+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	
22	$6\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Rb}_2\text{MoO}_4+3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$
23	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$

24	$15\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4, \text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{S}_1$
25	$6\text{Ag}_2\text{MoO}_4+2.5\text{Rb}_2\text{MoO}_4+1.5\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4, \text{S}_1, \text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$
26	$9\text{Ag}_2\text{MoO}_4+8\text{Rb}_2\text{MoO}_4+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4, \text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{S}_2$
27	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4+\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4, \text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{S}_2$
28	$5\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{S}_2$
29	$3\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{S}_2$
30	$3\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2+4\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$	$\text{S}_2, \text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
	$2\text{Ag}_2\text{MoO}_4+3\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	
31	$9\text{Ag}_2\text{MoO}_4+19\text{Rb}_2\text{MoO}_4+2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{S}_1, \text{S}_2$
32	$15\text{Ag}_2\text{MoO}_4+35\text{Rb}_2\text{MoO}_4+6\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{S}_1, \text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{S}_2$
33	$2\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2+\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{S}_2, \text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2, \text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
34	$3.5\text{Ag}_2\text{MoO}_4+36\text{Rb}_2\text{MoO}_4+10.5\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4, \text{S}_2, \text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$

Системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}$ ) исследовались в области температур 350–500°C (шаг 20–30°C).

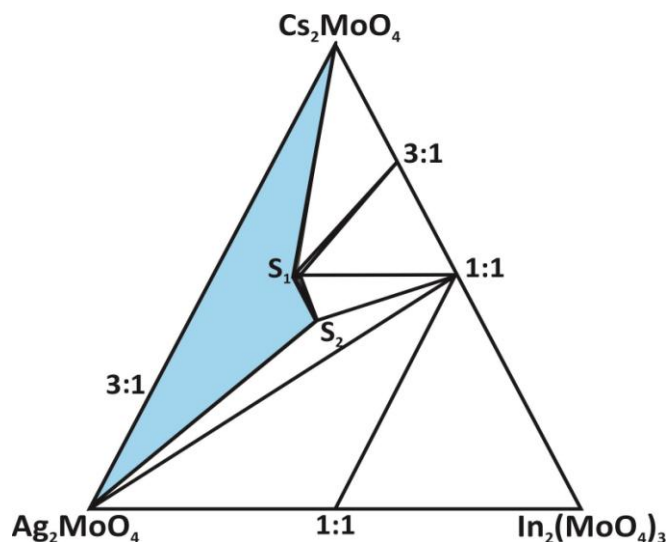
По данным РФА отожженных образцов установлено, что в системе с участием молибдата индия образуются две промежуточные фазы, одна из которых,  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ , изоформульна и, как будет показано ниже (раздел 4.2.1), изоструктурна выявленным в настоящей работе тройным молибдатам с иттербием и лутецием, и имеющая, как и они, незначительную область однородности.

В точке пересечения разрезов  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2\text{--AgIn}(\text{MoO}_4)_2$  и « $\text{AgCsMoO}_4$ »– $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  обнаружено второе соединение состава  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ , по расположению линий на рентгенограммах образца соответствующее структурно не охарактеризованной низкотемпературной модификации  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  [2, 30].

Бинарными при температуре 400°C являются разрезы  $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2\text{--CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--S}_2$ ,  $\text{S}_2\text{--CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{S}_2\text{--S}_1$ ,  $\text{S}_1\text{--CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{S}_1\text{--Cs}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{S}_1\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$ . Область, прилегающая к стороне  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$ , не является квазитройной (рис. 3.11).

В системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  обнаружен единственный тройной молибдат состава  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ . Рентгенографически установлено, что

образование этого соединения протекает через стадию формирования  $\text{CsSc}(\text{MoO}_4)_2$ .



**Рисунок 3.11.** Схема фазовых равновесий системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$



$\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  начинает фиксироваться в реакционных смесях с  $400^\circ\text{C}$ . 60-80-часовой отжиг образца стехиометрического состава при этой температуре позволяет получить его в однофазном состоянии. Корректному построению фазовой диаграммы этой системы препятствует наличие обширных неквазитройных полей в концентрационных диапазонах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3\text{--CsSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

Рентгенографическое исследование систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $R = \text{Fe, Ga}^2, \text{Cr, Al}$ ) проводили в интервале температур  $350\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $M = \text{K}$ ),  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $M = \text{Rb, Cs}$ ) с шагом  $20\text{--}50^\circ\text{C}$ . Наличие протяженных неквазитройных областей существенно осложняет изучение этих систем и препятствует проведению их триангуляции.

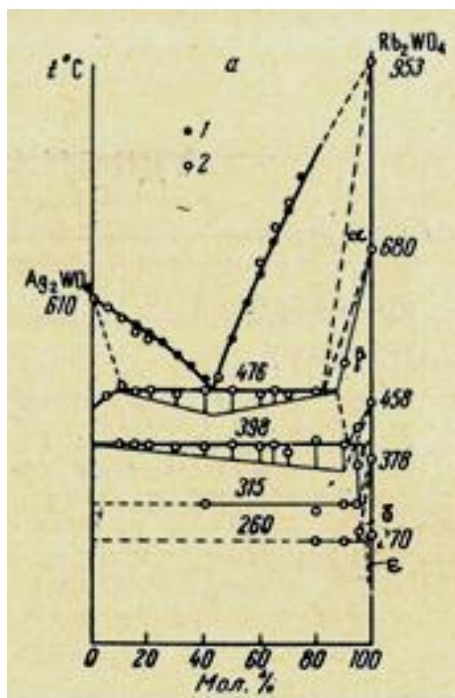
Образование тройного молибдата обнаружено лишь в системе с участием молибдатов серебра, рубидия, железа: в ней реализуется соединение состава  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_9$ , структурно родственного изоформульным натриевым [2] и серебросодержащим молибдатам с другими трехвалентными элементами (гл. 3.3, 3.4).

### 3.5 Изучение возможности образования серебросодержащих тройных вольфраматов – формульных аналогов молибдатов [35, 110–113, 115]

Информация о фазообразовании на сторонах  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) концентрационных треугольников солевых систем  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$

<sup>2</sup> Вместо молибдата галлия в реакционные смеси вводили стехиометрические количества  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$ .

ранее ограничивалась лишь сведениями о системе  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--Rb}_2\text{WO}_4$ , полученными методами дифференциально-термического и визуально-политермического анализов [116]. Согласно построенной авторами [116] диаграмме состояния, система  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--Rb}_2\text{WO}_4$  – эвтектическая с граничными твердыми растворами (рис. 3.12).



**Рисунок 3.12.** Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--Rb}_2\text{WO}_4$  [116].

Однако, использование только термических методов исследования (при этом ДТА осуществлен на пирометре Курнакова, что естественно для работы 1968 г.), без привлечения РФА, т.е. при отсутствии фазового контроля за образцами, заставляет с осторожностью относиться к полученным результатам. Тем более, что авторы перед термографированием образцы сплавляли, а это, с учетом инкогруэнтного характера плавления подавляющего большинства сложных молибдатов и вольфраматов,

методически нецелесообразно, поскольку достаточно часто приводит к ошибкам. Поэтому все три системы  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--M}_2\text{WO}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) изучались нами рентгенографически в полном концентрационном диапазоне через 5–10 мол. % в интервале температур 350(450)–500 $^{\circ}\text{C}$  для  $M = \text{K}$ , 400–470 $^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Rb}$ ), через 10–20 мол. %, 400–500 $^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Cs}$ ) с шагом 20–50 $^{\circ}\text{C}$ .

Установлено, что взаимодействие в системе вольфрамат серебра – вольфрамат калия и вольфрамат серебра – вольфрамат рубидия осложнено нарушением квазибинарности систем, следствием чего является присутствие в реакционных смесях дивольфрамата калия и тривольфрамата рубидия. Тем не менее, удалось выявить и получить в индивидуальном состоянии (470 $^{\circ}\text{C}$ , 60 ч) соединение состава  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$ , изоструктурное молибденовому аналогу и также как и последнее обладающее областью гомогенности.

Исследование твердофазного взаимодействия в двойной серебросодержащей системе с цезием показало, что промежуточные фазы в ней не образуются, экспериментальных свидетельств нарушения квазибинарности не обнаружено.

Таким образом, результаты изучения систем  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4$  ( $M = \text{K--Cs}$ ) позволяют ожидать появления в калиевых и рубидиевых системах  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  в области, прилегающей к указанной стороне, неквазитройных полей. Ситуация еще более осложняется тем, что средние вольфраматы висмута, железа, хрома и галлия неизвестны. Кроме того, и во многих системах  $M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  наблюдается протекание обменных процессов. В частности, на сложный характер фазовых равновесий во многих системах  $M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  ( $R \neq \text{Ln}$ ) указывают результаты работ [90, 117–121]. Обобщение экспериментальных данных позволило авторам [120–122] предположить, что характер фазообразования в системах этого типа определяется отношением ионных радиусов одно- и трехзарядных катионов. Согласно [120–122], при величине  $r_M^+/r_R^{3+} < 1.19$  взаимодействие протекает как в истинно бинарных системах (продукты реакции – двойные вольфраматы), при значениях от 2.34 до 2.90 – как во взаимных многокомпонентных системах (продукты реакции – сложнооксидные вольфрамсодержащие фазы одно-трехвалентных металлов в смеси с  $R_2\text{O}_3$ ). В последнем случае разрезы  $M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  должны рассматриваться в рамках тройной оксидной (или оксидно-солевой) системы. В тех случаях, когда соотношение  $r_M^+/r_R^{3+}$  находится в пределах 1.45–1.79, при низких температурах взаимодействие протекает по реакциям обменного типа ( $A + B \rightarrow C + D$ ), а при высоких – по реакциям присоединения ( $A + B \rightarrow AB$ ). Типичные примеры таких систем –  $M_2\text{WO}_4\text{--In}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $M = \text{Rb, Cs}$ ) [90, 117].

Предварительные исследования, проведенные нами, подтвердили появление во многих системах  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  обширных неквазитройных полей. Поэтому в рамках данной работы эти системы в полном концентрационном диапазоне не изучались. Как правило, исследовалось 6–12 образцов; при этом основное внимание уделялось установлению фазового состава отожденных

препаратов – стехиометрических аналогов тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных элементов. Изучение ограничили образцами систем с висмутом, лантаноидами (Dy, Yb), индием, скандием и железом. Поскольку тройные серебро- и натрийсодержащие молибдаты с крупными редкоземельными элементами, хромом, галлием и алюминием не обнаружены, возможность образования вольфраматов с этими трехвалентными металлами не исследовалась.

Исходные образцы готовили из средних вольфраматов серебра, щелочных и трехвалентных металлов (при отсутствии последних, например, в висмут- и железосодержащих системах, использовали стехиометрические количества  $Bi_2O_3$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $WO_3$ ). Отжиг реакционных смесей начинали с 400–450°C (в случае образцов, содержащих нитрат железа – с 350°C), конечная температура определялась термическими свойствами образцов системы и, как правило, составляла 600–650°C (прокаливание при каждой температуре 50–70 ч, промежуточная гомогенизация через каждые 15–20 ч). После каждого цикла термической обработки образцы подвергались рентгенофазовому анализу.

Единственная система, в которой зафиксировано образование искомым соединений –  $Ag_2WO_4$ – $Rb_2WO_4$ – $Sc_2(WO_4)_3$ . В ней получены тройные вольфраматы составов  $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$  и  $Ag_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$ , изоформульные и, по данным РФА, изоструктурные аналогичным молибдатам (рис. 3.13, 3.14).

Во всех остальных случаях образцы номинальных составов  $AgM_2R(WO_4)_3$ ,  $Ag_7M_{11}R_4(WO_4)_{15}$ ,  $Ag_5M_7R_2(WO_4)_9$ ,  $Ag_3M_3R_2(WO_4)_6$ ,  $Ag_3M_9R_2(WO_4)_9$ ,  $Ag_{25}M_8R_5(WO_4)_{24}$ ,  $AgMR_2(WO_4)_{24}$  ( $R \neq Ln$ ,  $M = K$ – $Cs$ ) двух-, трех- или (если локализованы не в квазитройной области) четырехфазны. В первом случае, реализуемом, как правило, в калиевых системах, они содержат смесь двойных и среднего (или двойного и средних) вольфраматов (рис. 3.15).

На рентгенограммах образцов не из квазитройных областей, что наблюдается обычно в системах с тяжелыми щелочными металлами, фиксируется присутствие сложнооксидных фаз вольфрама и трехвалентных металлов со структурами кубического пирохлора и/или гексагональной вольфрамовой бронзы. В частности, на порошкограмме отожженного до 500°C образца номинального состава

$\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_9$  (соответствующего образующемуся в молибдатной системе тройному молибдату) наиболее интенсивные линии принадлежат кубическому  $\text{Rb}(\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67})\text{O}_6$ , а также  $\text{Rb}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (рис. 3.16).

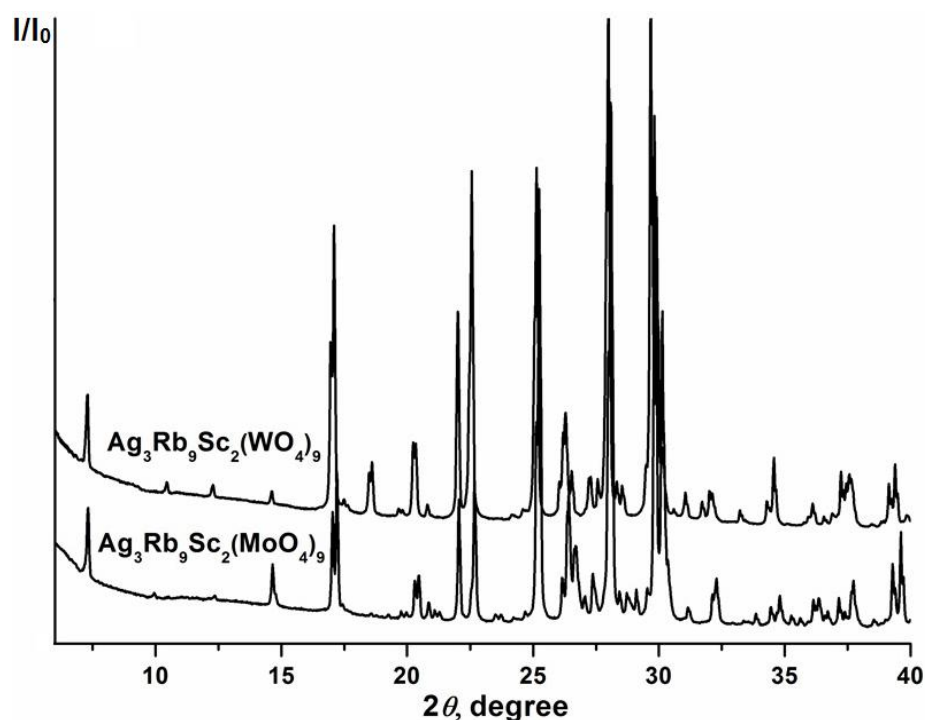


Рисунок 3.13. Рентгенограммы  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{EO}_4)_9$  ( $\text{E} = \text{Mo}, \text{W}$ ).

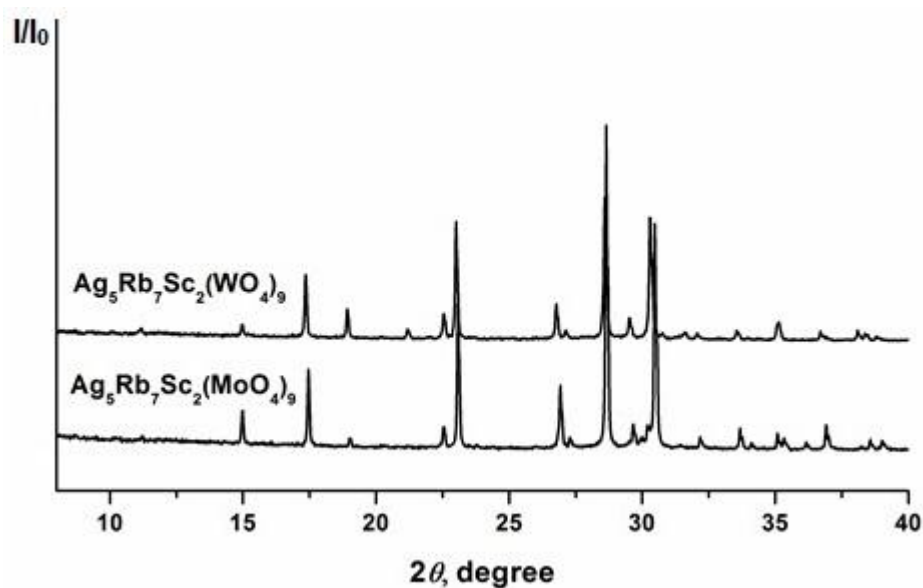
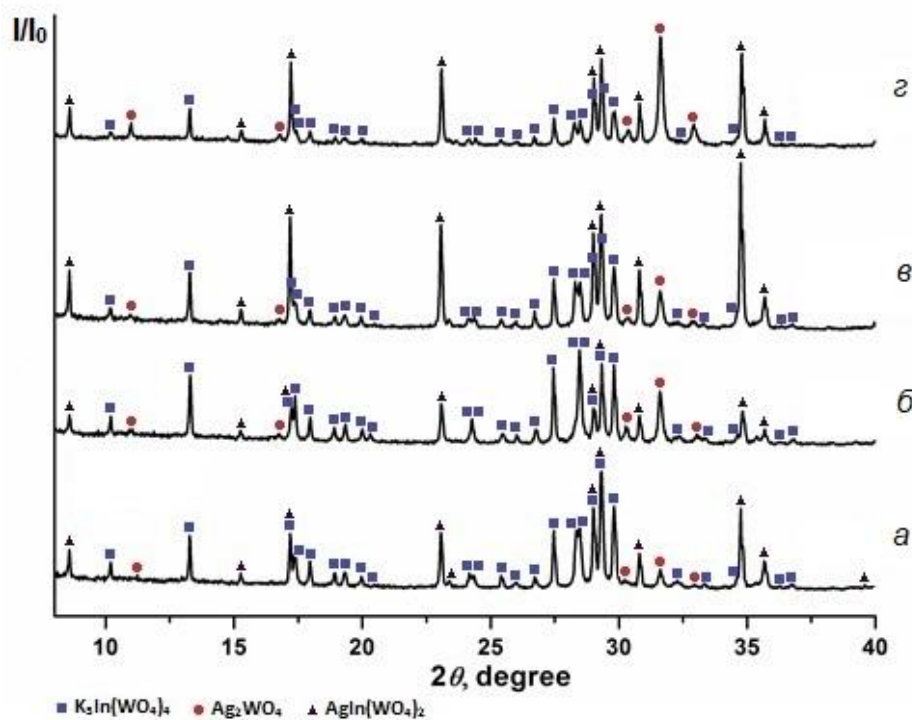


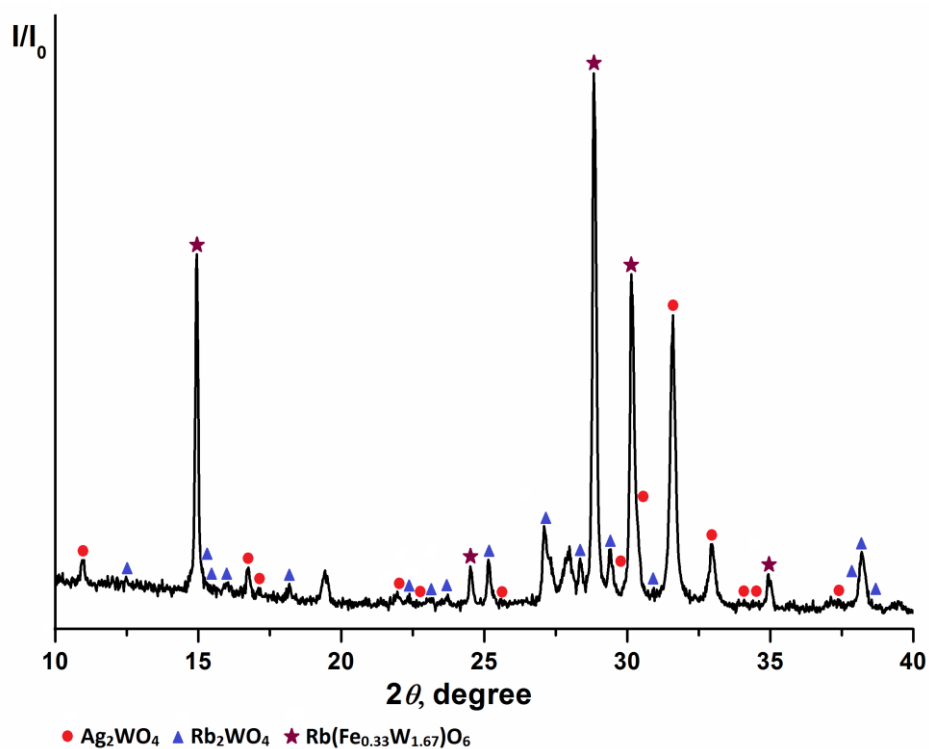
Рисунок 3.14. Рентгенограммы  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{EO}_4)_9$  ( $\text{E} = \text{Mo}, \text{W}$ ).

Как отмечалось в разделе 3.3, в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu--Lu}$ ) в области составов  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{--RbLn}(\text{MoO}_4)_2\text{--AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  установлено существование тройного молибдата, локализовать который не удалось. Наиболее интенсивные рефлексы этой фазы зафиксированы на рентгенограммах образцов состава  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{:Rb}_2\text{MoO}_4\text{:Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 = 4\text{:1:1}$ .

В рубидий- и калий-вольфраматных системах (исследовано на примере  $Ln = Dy, Yb$ ) эти составы реализуются в трехфазной области (рис. 3.17).



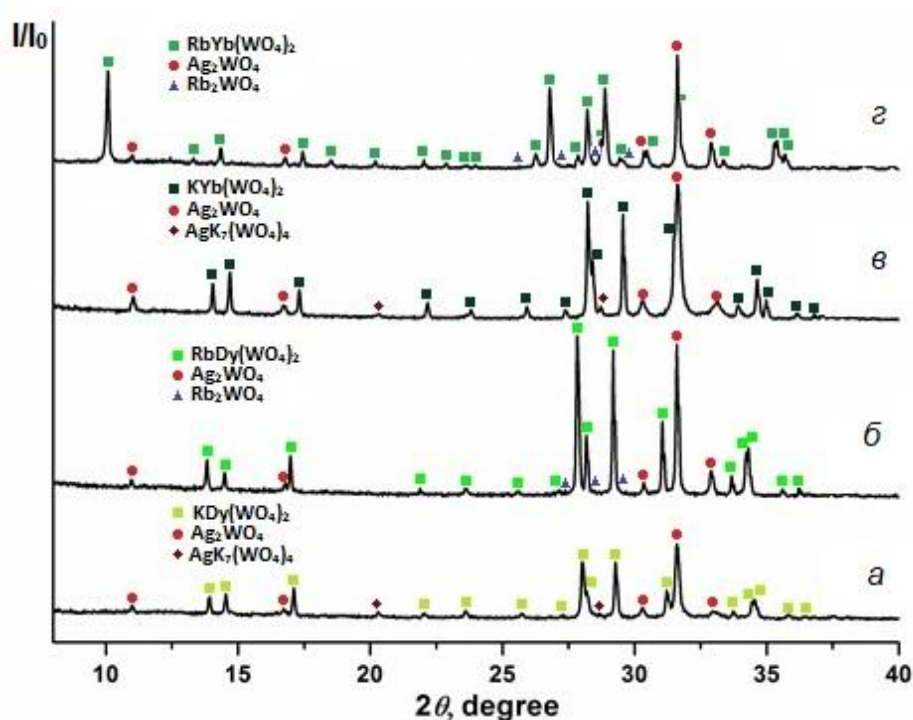
**Рисунок 3.15.** Рентгенограммы отожженных равновесных образцов номинальных составов:  $AgK_2In(WO_4)_3$  (а);  $Ag_7K_{11}In_4(WO_4)_{15}$  (б);  $Ag_3K_3In_2(WO_4)_6$  (в);  $Ag_{25}K_8In_5(WO_4)_{24}$  (г).



**Рисунок 3.16.** Рентгенограмма отожженного равновесного образца номинального состава  $Ag_5Rb_7Fe_2(WO_4)_9$ .

Те же продукты идентифицируются в образцах, соответствующих номинальному составу  $Ag_7M_{11}Yb_4(WO_4)_{15}$  ( $M = K, Rb$ ). « $Ag_7Cs_{11}Yb_4(WO_4)_{15}$ » по фазовому составу аналогичен « $Ag_7Rb_{11}Yb_4(WO_4)_{15}$ ». Не идентифицируемых рефлексов на рентгенограммах этих образцов нет.

Несколько сложнее рентгеновская картина прокаленного образца номинального состава  $Ag_4CsLn(WO_4)_4$ , часть линий на которой соотнести не удалось, но и в этом случае по расположению и относительной интенсивности они не соответствуют фазе X, зафиксированной в лантаноид-молибдатных системах.



**Рисунок 3.17.** Рентгенограммы отожженных равновесных образцов номинальных составов:  $Ag_4KDy(WO_4)_4$  (а);  $Ag_4RbDy(WO_4)_4$  (б);  $Ag_4KYb(WO_4)_4$  (в);  $Ag_4RbYb(WO_4)_4$  (з).

## Глава 4 ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ

### $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--M}_2\text{ЭO}_4$ ( $M = \text{K, Rb, Cs, Э} = \text{Mo, W}$ )

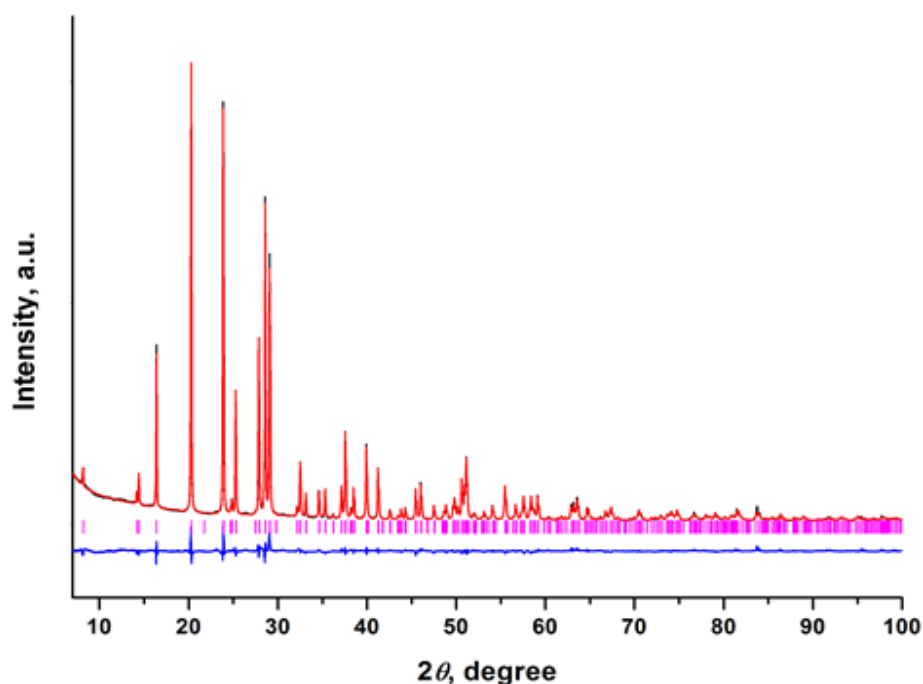
В результате исследования систем  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--M}_2\text{ЭO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs, Э} = \text{Mo, W}$ ) в поли- и/или монокристаллическом состояниях получено пять новых соединений, четыре из них охарактеризованы.

#### 4.1 Двойные молибдаты и вольфрамат серебра-калия [50–52]

Соединения  $\text{AgK}_7(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ), синтезированные по керамической технологии отжигом стехиометрических смесей  $\text{K}_2\text{ЭO}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4$  при 440 ( $\text{Э} = \text{Mo}$ ) и 470°C ( $\text{Э} = \text{W}$ ) в течение 60 часов, представляют собой сильно гигроскопичные поликристаллические вещества, плавящиеся инконгруэнтно при 459 (Mo) и 843°C (W). Особенности структуры этих фаз (см. ниже) предполагают наличие области гомогенности, что позволяет приписать им формулу  $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$ . Для определения границ ее протяженности установлен фазовый состав образцов с  $x = 0; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7; 0.9; 1.0; 1.5$ ; однофазные препараты получены для  $0 \leq x \leq 0.4$ .

Пригодные для рентгеноструктурного анализа бесцветные монокристаллы калий-серебряного двойного молибдата получены спонтанной раствор-расплавной кристаллизацией из шихты, соответствующей номинальному составу  $\text{AgK}_3(\text{MoO}_4)_2$ . Предварительно синтезированный образец нагревали до 650°C, расплав выдерживали при указанной температуре 30 мин, затем охлаждали со скоростью 4°C/ч до 400°C (далее – в режиме остывающей печи).

Структура решена в рамках полярной гр.  $R\bar{6}_3mc$ , состав монокристалла ( $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$ ) определен в процессе ее расшифровки. Изоструктурность  $\text{AgK}_7(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ) между собой позволила уточнить строение вольфрамата по порошковым данным методом Ритвельда [47], используя в качестве исходных параметров координаты базисных атомов структуры молибденового аналога. Уточнение всех параметров выбранной модели привело к хорошему совпадению экспериментальной и вычисленной рентгенограмм (рис. 4.1).



**Рисунок 4.1.** Фрагменты экспериментальной, вычисленной, разностной и штрихрентгенограмм  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$ .

Кристаллографические и структурные данные обеих фаз приведены в таблицах 4.1, 4.2, координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в таблицах 2П, 3П, 4П. Результаты индирования порошкограмм  $\text{AgK}_7(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) представлены в таблице 4.3.

Т а б л и ц а 4.1

**Кристаллографические данные и результаты  
уточнения структуры  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$**

Сингония	Гексагональная
Пространственная группа	$P6_3mc$
Параметры элементарной ячейки	$a = 12.4188(2) \text{ \AA}$ $c = 7.4338(2) \text{ \AA}$
Объем ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) / Z	992.89(4) / 2
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	3.490
$\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{ мм}^{-1}$	5.20
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.25 \times 0.20 \times 0.18$
Дифрактометр, тип сканирования	Bruker-Nonius X8Apeх, φ- и ω- сканирование
Пределы углов отражения $\theta$ , град	3.8–31.5
Пределы индексов Миллера	$-16 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 11,$ $-10 \leq l \leq 8$

Число снятых отражений	9592
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	1178 [ $R(\text{int}) = 0.033$ ]
Число уточняемых параметров $p$	65
Коэффициент экстинкции	0.000094(16)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.12
Финальные факторы недостоверности: $R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$ $wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$ $R(F)$ для всех отражений $wR(F^2)$ для всех отражений	0.018 0.040 0.0203 0.0564
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{Å}^3$	1.40 / -1.31

Т а б л и ц а 4.2

Условия эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$ 

Температура, $K$	296
Интервал измерений, $2\theta$ ( $^\circ$ )	$7 \div 100$
Шаг сканирования, $2\theta$ ( $^\circ$ )	0.02076
$I_{\text{max}}$	26
Пр. гр.	$R\bar{6}_3mc$
Число рефлексов	1721
Число точек	4480
Число уточняемых параметров	53
$d(\text{выч})$ , $\text{г/см}^3$	4.528
Параметры элементарной ячейки:	$a = 12.4912(5) \text{ \AA}$ $c = 7.4526(3) \text{ \AA}$
$V$ ( $\text{Å}^3$ )	1007.04(11)
$Z$	2
$R_{\text{wp}}$	0.053
$R_{\text{p}}$	0.040
$R(F^2)$	0.06450
$R_{\text{exp}}$	0.015

В рассматриваемых структурах атомы молибдена и вольфрама имеют две неэквивалентные кристаллографические позиции и обладают тетраэдрической координацией (расстояния Mo–O 1.750–1.786 Å, W–O 1.714–1.807 Å). Атомы K1 и K3 октаэдрически координированы, а K2 имеет КЧ = 9. Необычной особенностью координации Ag1 является почти плоское окружение в центре

Результаты индирования рентгенограмм  $\text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4^*$ 

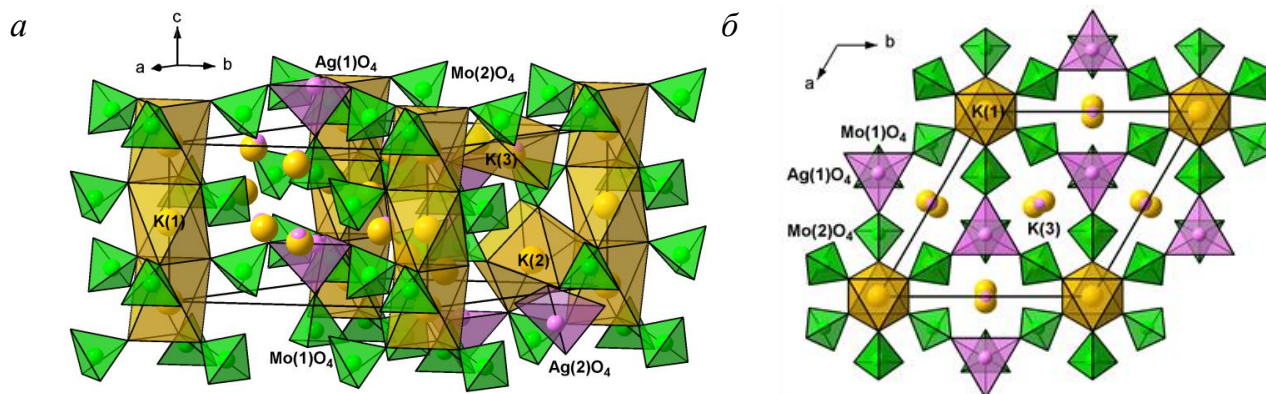
h k l	$\text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$				$\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$			
	$2\theta_{\text{эксп.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}},^\circ$	$2\theta_{\text{эксп.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}},^\circ$
1 0 0	8.203	4	10.77	-0.006	8.173	2	10.81	-0.007
1 1 0	14.234	5	6.217	-0.011	14.175	2	6.243	-0.008
1 0 1	14.471	10	6.116	-0.011	14.421	5	6.137	-0.001
2 0 0	16.445	22	5.386	-0.008	16.374	27	5.409	-0.001
2 0 1	20.343	48	4.362	-0.007	20.269	100	4.378	-0.001
0 0 2	23.922	43	3.717	-0.007	23.864	98	3.726	-0.003
3 0 0	24.771	2	3.591	-0.008	24.670	1	3.606	-0.004
2 1 1	24.909	3	3.572	-0.005	24.818	3	3.585	-0.003
1 0 2	25.328	31	3.514	-0.008	25.257	29	3.523	+0.001
3 0 1	27.540	1	3.236	+0.013				
1 1 2	27.940	40	3.191	-0.007	27.859	46	3.200	-0.002
2 2 0	28.678	100	3.110	-0.007	28.563	81	3.123	-0.006
2 0 2	29.161	67	3.060	-0.003	29.075	72	3.069	+0.001
3 1 0	29.873	1	2.988	-0.005				
3 1 1	32.254	2	2.773	-0.002	32.144	3	2.7824	-0.013
2 1 2	32.587	21	2.746	-0.006	32.482	17	2.7542	+0.000
4 0 0	33.234	5	2.694	-0.009	33.097	6	2.7044	-0.004
3 0 2	34.700	8	2.5830	-0.005	34.586	8	2.5913	-0.001
4 0 1	35.410	1L	2.5328	-0.003	35.274	7	2.5423	-0.002
3 2 0	36.311	2	2.4720	-0.006	36.167	1	2.4816	-0.007
1 0 3	37.198	10	2.4151	-0.007	37.104	10	2.4210	-0.002
2 2 2	37.675	20	2.3856	-0.005	37.545	29	2.3936	+0.000
4 1 0	38.241	1L	2.3516	-0.002	38.100	1L	2.3600	-0.015
3 2 1	38.339	7	2.3458	-0.005	38.191	3	2.3546	-0.005
3 1 2	38.622	13	2.3293	-0.004	38.490	10	2.3370	-0.002
2 0 3	40.015	10	2.2513	-0.008	39.905	23	2.2573	-0.003
4 1 1	40.183	1	2.2423	+0.001	40.050	1	2.2495	-0.022
4 0 2	41.358	21	2.1813	-0.007	41.211	16	2.1887	-0.003
2 1 3					42.545	3	2.1231	+0.001
3 3 0	43.606	2	2.0739	-0.003	43.437	1	2.0816	-0.011
5 0 1	43.700	1	2.0697	-0.012	43.532	1L	2.0773	-0.016
3 2 2	43.946	4	2.0586	-0.002	43.789	3	2.0657	-0.001
4 2 0	44.449	1	2.0365	-0.004	44.268	4	2.0444	-0.004
4 1 2	45.611	11	1.9873	-0.005	45.441	10	1.9943	+0.001
4 2 1	46.182	4	1.9640	-0.007	45.994	13	1.9716	-0.002
3 1 3	47.628	3	1.9077	-0.006	47.476	5	1.9135	+0.000
5 1 1	48.589	1	1.8722	-0.027	48.381	1L	1.8798	-0.013

5 0 2	48.801	3	1.8646	-0.003	48.622	3	1.8710	-0.004
0 0 4	48.952	2	1.8592	+0.007	48.845	5	1.8630	-0.002
1 0 4	49.737	4	1.8317	-0.007	49.613	5	1.8359	-0.003
4 0 3	49.960	4	1.8240	-0.003	49.800	7	1.8295	-0.002
3 3 2	50.337	4	1.8112	-0.001	50.149	4	1.8176	-0.001
6 0 0	50.793	14	1.7960	-0.004	50.584	14	1.8030	-0.006
4 2 2	51.095	12	1.7861	-0.003	50.902	11	1.7924	-0.001
1 1 4	51.253	15	1.7810	-0.005	51.117	22	1.7854	+0.001
4 3 0					51.309	1L	1.7792	+0.017
2 0 4					51.861	1	1.7615	+0.000
3 2 3	52.216	1	1.7504	-0.002	52.049	2	1.7556	-0.006
5 2 0	53.032	1L	1.7254	-0.011				
4 3 1	53.102	1	1.7232	-0.008	52.876	1L	1.7301	+0.002
5 1 2	53.322	4	1.7167	-0.007	53.117	3	1.7228	-0.005
2 1 4	54.199	3	1.6909	-0.008	54.048	6	1.6953	-0.004
5 2 1	54.550	1	1.6809	-0.005	54.295	1L	1.6882	+0.026
3 0 4	55.629	14	1.6508	-0.007	55.469	15	1.6552	-0.002
5 0 3					56.337	1	1.6317	+0.004
6 0 2	56.888	5	1.6172	-0.004	56.666	7	1.6230	-0.003
6 1 1	57.374	1	1.6047	-0.003	57.129	1	1.6110	+0.004
4 3 2	57.585	3	1.5993	-0.004	57.353	4	1.6052	+0.003
2 2 4	57.731	7	1.5956	-0.007	57.556	9	1.6000	+0.000
3 1 4	58.420	3	1.5784	-0.006	58.240	3	1.5829	+0.002
4 2 3	58.621	8	1.5735	-0.004	58.414	8	1.5786	-0.003
5 2 2	58.961	3	1.5652	-0.004	58.722	3	1.5710	+0.003
4 4 0	59.372	11	1.5553	-0.007	59.120	10	1.5614	-0.008
5 3 0	60.041	1	1.5396	+0.002	59.790	1L	1.5455	-0.004
4 0 4	60.455	1L	1.5300	-0.001	60.272	1	1.5343	-0.002
5 1 3	60.655	1L	1.5255	-0.002	60.448	1	1.5302	-0.013
5 3 1	61.433	1L	1.5080	+0.019	61.200	1L	1.5132	-0.007
6 1 2	61.661	1	1.5030	-0.008	61.408	1	1.5086	-0.001
6 2 0	62.052	1	1.4945	-0.002	61.792	1	1.5001	-0.009
3 2 4	62.458	1	1.4857	-0.005	62.261	1	1.4899	-0.004
1 0 5	63.054	3	1.4731	-0.005	62.896	6	1.4764	-0.005
6 2 1	63.436	2	1.4651	-0.003	63.167	6	1.4707	-0.003
4 1 4	63.769	10	1.4583	-0.003	63.561	11	1.4626	+0.001
4 3 3	64.614	1L	1.4412	-0.005	64.381	1L	1.4459	-0.013
4 4 2	64.937	5	1.4349	-0.007	64.667	5	1.4402	-0.001
2 0 5					64.841	2	1.4367	-0.009
7 1 0	65.336	1L	1.4271	-0.020				
5 3 2	65.574	1	1.4224	+0.001	65.300	1	1.4278	+0.007

\* AgK<sub>7</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:  $a = 12.4442(2)$ ,  $c = 7.4358(2)$  Å,  $F(30) = 123.5$  (0.0064; 38);  
AgK<sub>7</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:  $a = 12.4926(2)$ ,  $c = 7.4524(2)$  Å,  $F(30) = 157.1$  (0.0049; 39).

наибольшей грани  $\text{Ag1O}_4$ -тетраэдра. Расстояния  $\text{Ag1-O}$  находятся в хорошем согласии с аналогичными длинами связей в структурах  $\gamma\text{-AgZnPO}_4$  типа цеолита (2.299(1)–2.498(1) Å) [123] и  $\beta\text{-AgGaO}_2$  типа вюрцита (2.382(5)–2.453(5) Å) [124]. Атом  $\text{Ag2}$  в  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$ , близкий к К3 (расстояние  $\text{Ag2-K3}$  0.33(3) Å), расположен почти посередине между двумя атомами  $\text{O2}$  искаженного полиэдра атома К3 и имеет весьма уплощенную тетраэдрическую координацию. С учетом двух атомов  $\text{O}$  на расстояниях 3.088(19) Å координационная сфера  $\text{Ag2}$  может быть расширена до КЧ = 6 (как у К3). Отметим, что четыре кратчайших расстояния  $\text{Ag2-O}$  (2.470(12)–2.69(3) Å) близки к длинам связи в октаэдрах  $\text{AgO}_6$  (2.410(5)–2.601(6) Å) структур двойных молибдатов  $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Co}, \text{Mn}$ ) [125].

Обе структуры формируют новый структурный тип с характерными «вертушками»  $[\text{K1}(\text{ЭO}_4)_6]$  из  $\text{K1O}_6$ -октаэдров и шести  $\text{ЭO}_4$ -тетраэдров ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ), связанных общими противоположными гранями в колонки вдоль осей  $c$ . Эти октаэдрические колонки связаны друг с другом посредством  $\text{Ag1O}_4$ -тетраэдров наряду с полиэдрами К2 и К3/ $\text{Ag2}$ , формируя полярные стержни (...  $\text{Ag1O}_4$ – $\text{Э1O}_4$ –пустой октаэдр– $\text{Ag1O}_4$  ...) (рис. 4.2).

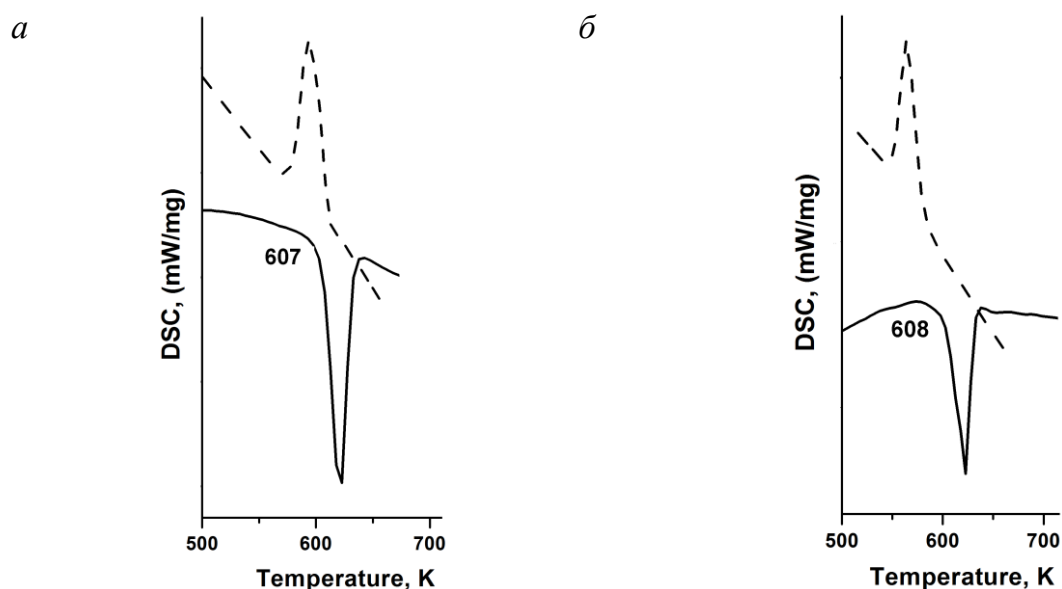


**Рисунок 4.2.** Кристаллическая структура  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$ : общий вид (а); проекция на плоскость (001) (б).

По данным ДСК,  $\text{AgK}_7(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) претепевают обратимые фазовые переходы первого рода при 334 (607) ( $\text{Э} = \text{Mo}$ ) и 335°C (608 К) ( $\text{Э} = \text{W}$ ) (рис. 4.3). Результаты тестирования этих фаз методом ГВГ [ $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) = 2.9 \pm 2$  (Mo) и  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) = 3.5 \pm 2$  (W)] свидетельствуют о нецентросимметричности структур

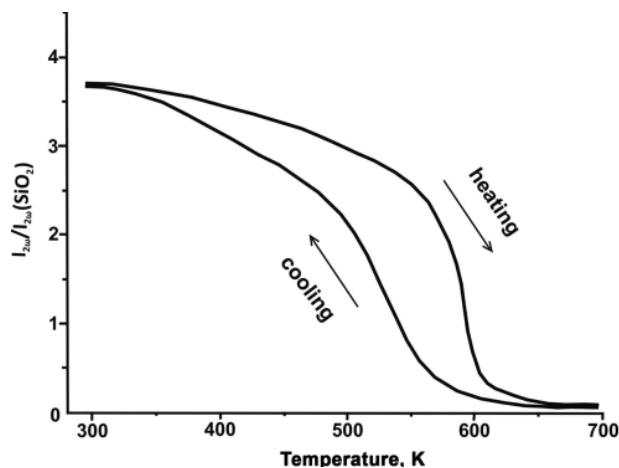
их низкотемпературных модификаций, что согласуется с результатами структурных исследований.

Температурные зависимости откликов ГВГ при нагреве и охлаждении для  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$  представлены на рисунке 4.4. Как видно, при нагревании выше  $357^\circ\text{C}$  ( $630\text{ K}$ ) сигнал ГВГ исчезает, что свидетельствует о наличии фазового перехода ацентричной фазы в centrosymmetric.



**Рисунок 4.3.** Фрагменты кривых ДСК процессов нагрева и охлаждения в областях фазовых переходов для  $\text{AgK}_7(\text{XO}_4)_4$  ( $\text{X} = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$  (б)).

Процесс обратим: сигнал ГВГ появляется снова после охлаждения ниже  $327^\circ\text{C}$  ( $600\text{ K}$ ). Отчетливо проявляющийся температурный гистерезис на кривой  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  подтверждает принадлежность данного перехода к переходам первого рода.



**Рисунок 4.4.** Температурная зависимость значений ГВГ для  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$ .

Второе промежуточное соединение системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$  – двойной молибдат предполагаемого состава  $\text{AgKM}_2\text{MoO}_4$  – получено отжигом средних молибдатов серебра и калия, взятых в соотношении 1:1, при  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  в течение 80 ч. Фаза имеет область гомогенности  $\sim 3\text{--}5$  мол. % и плавится incongruently.

Ни подобрать структурный прототип, ни получить пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллы этого соединения пока не удалось.

#### 4.2 Двойной молибдат серебра-рубидия [52, 53]

$\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , являющийся единственным промежуточным соединением системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4$ , плавится при  $435^\circ\text{C}$ . В однофазном состоянии двойной молибдат серебра-рубидия синтезирован отжигом стехиометрических количеств  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  при  $380^\circ\text{C}$  в течение 100 ч. Кристаллизацией из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования (предварительно синтезированный образец нагревали до  $600^\circ\text{C}$ , расплав выдерживали при указанной температуре 30 мин, затем охлаждали со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $400^\circ\text{C}$ , далее – в режиме остывающей печи) получены пригодные для рентгеноструктурных исследований монокристаллы  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$  (состав определен в процессе расшифровки структуры) и методом рентгеноструктурного анализа по монокристалльным данным определено его кристаллическое строение (табл. 4.4, 5П и 6П). Отметим, что методом твердофазных реакций синтезировать однофазный образец указанного выше состава не удалось. После отжига реакционных смесей средних молибдатов серебра и рубидия даже при предельных субсолидусных температурах однофазными были лишь препараты  $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$  с  $0 \leq x \leq 0.10$ .

Т а б л и ц а 4.4

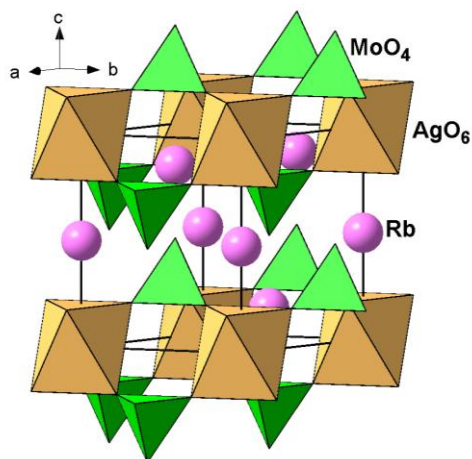
#### Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры

##### $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$

Формула	$\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$
Формульный вес (г/моль)	688.42
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}m1$
Параметры элементарной ячейки	$a = 6.1541(2) \text{ \AA}$ $c = 7.9267(5) \text{ \AA}$
$V (\text{ \AA}^3) / Z$	259.99(2) / 1
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	4.397
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.13 \times 0.10 \times 0.02$
$\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{ мм}^{-1}$	3.645

Пределы углов отражения $\theta$ , град	2.26–28.83
Индексы Миллера	$-10 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 7, -13 \leq l \leq 9$
Измеренные / независимые отражения	2370 / 504 [ $R_{\text{int}} = 0.0299, R_{\text{sigma}} = 0.0210$ ]
Число переменных / ограничений	25 / 0
Добротность подгонки (GOF) $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.271
Коэффициент экстинкции	0.0016(3)
Финальные факторы недостоверности: $R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$ $wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$ $R(F)$ для всех отражений $wR(F^2)$ для всех отражений	0.0263 0.0625 0.0272 0.0627
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{Å}^3$	1.00/–1.21

В структуре  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$  (пр. гр.  $P \bar{3}m1$ ,  $a = 6.1541(2)$ ,  $c = 7.9267(5)$  Å,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0263$ ) типа глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.730(6)–1.773(3) Å. Атомы Ag1 располагаются в октаэдрах с равными длинами связей Ag–O 2.483(3) Å. Основу структуры составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{AgO}_6$ -октаэдров (рис. 4.5).



**Рисунок 4.5.** Общий вид структуры  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$ .

Отрицательный заряд слоев компенсирован катионами рубидия двух сортов (КЧ = 12 и 10); общий интервал расстояний Rb–O 2.706(7)–3.553(1) Å. Найдено, что вблизи позиции Rb1 с КЧ = 10 располагается дополнительная позиция серебра Ag2 (расстояние Rb1–Ag2 0.17(4) Å), частично замещающего рубидий в Rb1, длины связей Ag2–O 2.54(4)–3.085(2) Å (КЧ = 7).

Результаты индирования порошкограммы  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$  представлены в таблице 4.5.

Результаты индирования рентгенограммы  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2^*$ 

$2\theta_{\text{эксп.}}^\circ$	$I/I_0$	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	h k l	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}}^\circ$
11.172	6	7.913	0 0 1	-0.004
16.602	1L	5.335	1 0 0	+0.016
20.067	10	4.421	1 0 1	-0.001
22.446	2	3.958	0 0 2	-0.001
28.055	83	3.1779	1 0 2	+0.002
28.988	100	3.0777	1 1 0	+0.002
31.165	1	2.8675	1 1 1	-0.010
33.595	1	2.6654	2 0 0	+0.003
33.947	2	2.6386	0 0 3	+0.000
35.512	1	2.5258	2 0 1	-0.001
38.019	11	2.3648	1 0 3	+0.001
40.786	44	2.2105	2 0 2	-0.003
44.953	1L	2.0148	2 1 0	+0.003
45.225	1L	2.0033	1 1 3	+0.005
45.816	2	1.9789	0 0 4	-0.002
46.476	1	1.9523	2 1 1	-0.004
48.507	4	1.8752	2 0 3	+0.002
49.060	11	1.8553	1 0 4	+0.003
50.811	29	1.7954	2 1 2	-0.001
51.381	19	1.7768	3 0 0	+0.002
52.759	1L	1.7336	3 0 1	-0.001
55.130	7	1.6646	1 1 4	+0.001
57.504	5	1.6013	2 1 3	+0.002
57.995	7	1.5890	2 0 4	+0.004
60.077	14	1.5388	2 2 0	+0.001
61.006	6	1.5175	1 0 5	-0.004
61.309	1L	1.5108	2 2 1	+0.013
64.018	1	1.4532	3 1 1	-0.002
64.980	1	1.4340	2 2 2	-0.009
66.135	9	1.4117	2 1 4	-0.003
66.348	2	1.4077	1 1 5	-0.005
67.585	12	1.3849	3 1 2	+0.000
68.932	3	1.3611	2 0 5	-0.001

70.834	1L	1.3292	2 2 3	-0.004
71.270	2	1.3221	3 0 4	+0.000
71.443	1	1.3193	0 0 6	+0.001
73.346	3	1.2897	3 1 3	-0.001
73.955	1	1.2806	1 0 6	-0.005
75.162	5	1.2630	4 0 2	+0.005
76.452	4	1.2449	2 1 5	+0.004
78.705	2	1.2148	2 2 4	+0.003
78.873	3	1.2126	1 1 6	+0.003
79.193	1	1.2085	3 2 1	-0.002
80.723	1L	1.1894	4 0 3	-0.007
81.139	5	1.1844	3 1 4	-0.001
81.313	2	1.1823	2 0 6	-0.008
82.493	6	1.1683	3 2 2	-0.004
82.938	6	1.1632	4 1 0	+0.000
84.020	1L	1.1509	4 1 1	+0.010
85.867	1L	1.1309	0 0 7	+0.002
87.940	2	1.1095	3 2 3	-0.005
88.282	1	1.1060	1 0 7	-0.017
88.363	2	1.1052	4 0 4	-0.011
88.514	2	1.1037	2 1 6	+0.003
90.939	2	1.0805	3 1 5	+0.000
93.049	2	1.0615	1 1 7	+0.004
93.300	1	1.0593	3 0 6	+0.005

\*  $a = 6.15499(8)$ ,  $c = 7.9158(1)$  Å;  $F(30) = 242.3$  (0.0035; 35)

### 4.3 Двойной молибдат серебра-цезия [52]

Как показано в разделе 3.1, в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$  образуется двойной молибдат, однако получить его в индивидуальном состоянии методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , либо из  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , или  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , варьируя при этом температурный диапазон, достигая предельных субсолидусных температур, и длительность отжигов (до 500 ч), не удалось.

Пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллы  $\text{AgCs}_3(\text{MoO}_4)_2$  (состав определен в процессе расшифровки структуры) получены

кристаллизацией из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования. Максимальная температура нагревания в кристаллизационном опыте составляла 470°C, для гомогенизации расплав выдерживали при указанной температуре 30 мин и охлаждали со скоростью 4°/ч до 200°C (далее – в режиме остывающей печи).

Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице 4.6, координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в таблицах 7П и 8П.

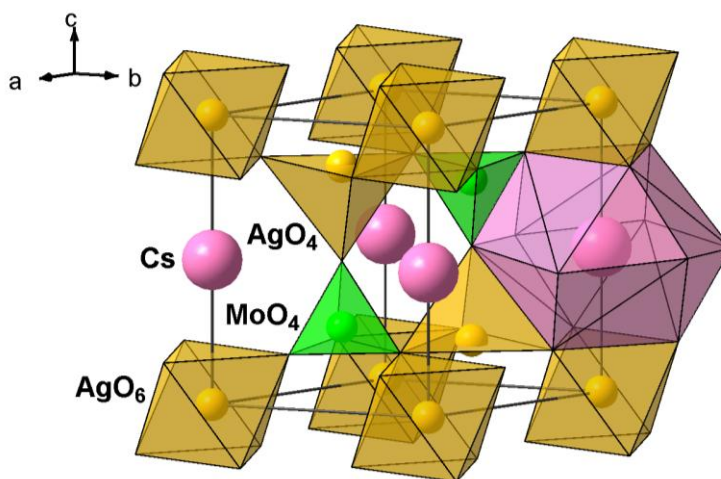
Т а б л и ц а 4.6

**Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$**

Формула	$\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$
Формульный вес (г/моль)	776.40
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$P \bar{3}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 5.9718(5) \text{ \AA}$ $c = 7.6451(3) \text{ \AA}$
$V (\text{Å}^3) / Z$	236.115(12) / 1
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	5.460
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.150 \times 0.060 \times 0.060$
$\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{ мм}^{-1}$	12.502
Пределы углов отражения $\theta$ , град	5.328 – 61.126
Индексы Миллера	$-8 \leq h \leq 8, -7 \leq k \leq 8, -10 \leq l \leq 10$
Измеренные / независимые отражения	3234 / 490 [ $R_{\text{int}} = 0.0265$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0138$ ]
Число переменных / ограничений	24 / 0
Добротность подгонки (GOF) $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.158
Коэффициент экстинкции	0.0087(6)
Финальные факторы недовольности: $R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$ $wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$ $R(F)$ для всех отражений $wR(F^2)$ для всех отражений	0.0149 0.0349 0.0158 0.0353
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{Å}^3$	0.81/–1.15

Структура  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  расшифрована в рамках тригональной пр. гр.  $P \bar{3}$  ( $a = 5.9718(1)$ ,  $c = 7.6451(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0149$ ) и найдена изоструктурной

$\text{Ag}_2\text{BaMn}(\text{VO}_4)_2$  [126]. Атомы Mo и 2/3 атомов серебра (позиция Ag2) координированы тетраэдрически с расстояниями Mo–O 1.743(4)–1.776(2) Å и Ag–O 2.314(2)–2.450(4) Å. Необычная черта координации Ag2 – почти плоское окружение из трех ближайших атомов кислорода. Оставшаяся треть атомов серебра Ag1 располагается в октаэдрах с равными длинами связей Ag1–O 2.446(2) Å. Основу структуры составляют глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{AgO}_6$ -октаэдров, которые связаны между собой в единый трехмерный каркас  $\text{AgO}_4$ -тетраэдрами (рис. 4.6). Отрицательный заряд каркаса компенсирован катионами цезия в кубооктаэдрической координации (КЧ = 12); расстояния Cs–O 3.182(7)–3.451(1) Å.



**Рисунок 4.6.** Кристаллическая структура  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ .

## Глава 5 ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ



( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ;  $R$  – трехвалентный металл)

Полученные в настоящей работе по керамической технологии серебрясодержащие тройные молибдаты и вольфраматы представляют собой белые мелкокристаллические вещества, нерастворимые в воде и обычных органических растворителях (этиловый спирт, бензол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод) и растворимые в разбавленной соляной кислоте, а также в разбавленной и концентрированной азотной кислоте.

### 5.1 Тройные молибдаты $\text{Ag}_{13-3x}M_{11}R_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ [65–67, 108–113]

Группа фаз  $\text{Ag}_{13-3x}M_{11}R_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  формируется в цезийсодержащих системах с участием Yb, Lu и In, а также в рубидий-индиевой системе. Указанные цезиевые тройные молибдаты синтезированы прокаливанием средних солей при 400°C в течение 100 (In) – 120 ч (Lu, Yb); для получения рубидий-индиевого соединения требуются более высокая температура (430°C) и более длительный отжиг (120–140 ч). Показано, что протяженность области гомогенности этих фаз в случае  $M = \text{Cs}$  с увеличением размера трехзарядного катиона несколько возрастает:  $x = 1.85\text{--}2.00$  для  $R = \text{In, Lu}$  и  $x = 1.80\text{--}2.00$  для  $R = \text{Yb}$ . В случае молибдата серебра-рубидия-индия однофазный препарат получен только для состава  $\text{Ag}_7\text{Rb}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $x = 2$ ).

Идентичность порошкограмм натриевых и серебряных солей  $M_{13-3x}\text{Cs}_{11}R_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  позволяет отнести их к одному структурному типу, что дало возможность проиндексировать рентгенограммы последних; кристаллографические характеристики  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}R_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $R = \text{Yb, Lu, In}$ ;  $x = 2$ ) приведены в таблице 5.1, результаты индексирования – в таблице 5.2. Структура этой группы фаз (на примере натрий-цезий-туллиевого молибдата) представлена в литературном обзоре (с. 21).

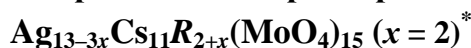
Как и ожидалось, с уменьшением размера трехзарядного катиона параметры и объемы элементарных ячеек падают. Рентгенограмма  $\text{Ag}_7\text{Rb}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$

отличается от цезиевых наличием дополнительных линий малой интенсивности, проиндцировать ее не удалось. Для уточнения строения этого молибдата желательны монокристалльные данные.

Все представители рассматриваемого семейства плавятся инконгруэнтно. По ряду лантаноидов термическая стабильность несколько возрастает, при переходе к индиевым фазам это возрастание более существенно. В охлажденных плавах (наряду с исходным тройным молибдатом) рентгенографически фиксируется присутствие  $CsLn(MoO_4)_2$ ,  $Ag_2MoO_4$  и  $Ag_3Cs(MoO_4)_2$  ( $Ln = Yb$ ) или  $Cs_2MoO_4$  ( $Ln = Lu$ ), в случае индий-цезиевого соединения –  $AgIn(MoO_4)_2$ ,  $Ag_2MoO_4$  и  $Cs_2MoO_4$ . Преимущественными продуктами разложения  $Ag_7Rb_{11}In_4(MoO_4)_{15}$  являются  $AgRb_2In(MoO_4)_3$ ,  $Rb_5In(MoO_4)_4$  и  $Ag_2MoO_4$ .

Т а б л и ц а 5.1

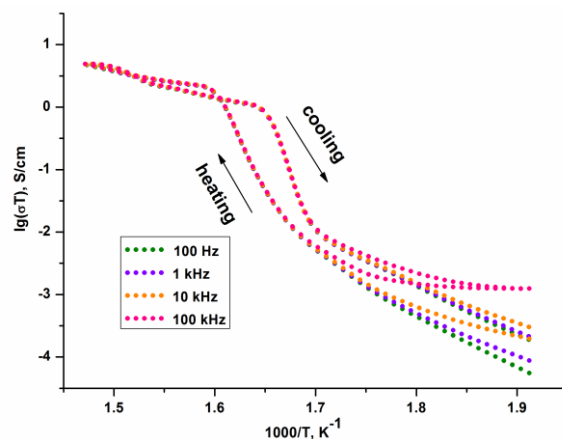
**Кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов**



Соединение	Параметры элементарной ячейки		V, Å <sup>3</sup>	T <sub>пл.</sub> , °C
	a, Å	c, Å		
$Ag_7Cs_{11}Yb_4(MoO_4)_{15}$	10.6345(2)	37.2579(9)	3649.08	444
$Ag_7Cs_{11}Lu_4(MoO_4)_{15}$	10.6274(3)	37.2271(17)	3641.19	451
$Ag_7Cs_{11}In_4(MoO_4)_{15}$	10.5486(2)	37.1145(9)	3576.55	496

\* пр. гр.  $R\bar{6}_3/mcm$ ,  $Z = 2$

Изучены ионопроводящие свойства образцов состава  $Ag_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$  ( $R = Yb, Lu, In$ ). Полученные характеристики представлены в таблице 5.3; на рисунке 5.1 в качестве примера приведена температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса для  $Ag_7Cs_{11}Lu_4(MoO_4)_{15}$ . Как видно, соединение претерпевает фазовое превращение, которое, исходя из наличия температурного гистерезиса на зависимостях  $lg(\sigma T) - (10^3/T)$  в цикле нагревание – охлаждение, можно интерпретировать как размытый фазовый переход первого рода.



**Рисунок 5.1.** Температурная зависимость проводимости  $Ag_7Cs_{11}Lu_4(MoO_4)_{15}$ .

Результаты индирования рентгенограмм  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $x = 2$ )

h k l	$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Yb}_4(\text{MoO}_4)_{15}$				$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Lu}_4(\text{MoO}_4)_{15}$				$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$			
	$2\theta_{\text{эксп.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{теор.}},^\circ$	$2\theta_{\text{эксп.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{теор.}},^\circ$	$2\theta_{\text{эксп.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{теор.}},^\circ$
0 0 4	9.487	5	9.31	+0.000	9.500	1	9.30	-0.005	9.517	2	9.285	+0.007
1 0 0	9.593	1	9.21	+0.002	9.595	1L	9.21	+0.007	9.658	1	9.150	+0.016
1 0 2	10.711	4	8.253	-0.004	10.720	3	8.25	-0.005	10.782	2	8.199	+0.003
1 0 4	13.518	1L	6.545	-0.009	13.529	1L	6.540	-0.010	13.574	1L	6.518	+0.017
0 0 6	14.256	1	6.208	-0.005	14.251	1L	6.210	+0.012	14.306	1	6.186	+0.001
1 1 0	16.661	5	5.317	-0.002	16.674	5	5.312	-0.004	16.799	3	5.273	-0.004
1 1 1	16.829	5	5.264	+0.000	16.845	5	5.259	-0.005	16.968	6	5.221	-0.003
1 0 6	17.213	3	5.147	-0.005	17.225	2	5.144	-0.003	17.303	2	5.121	-0.004
1 1 2	17.346	1L	5.108	-0.017					17.461	1L	5.075	+0.005
1 1 3	18.135	1L	4.888	-0.002	18.158	1L	4.881	-0.012	18.274	1L	4.851	-0.004
0 0 8	19.045	4	4.656	-0.005	19.063	1	4.652	-0.007	19.115	2	4.639	+0.000
1 1 4	19.204	1L	4.618	+0.000	19.235	1	4.611	-0.017	19.341	1L	4.586	+0.001
2 0 0	19.260	1	4.605	-0.001	19.279	1	4.600	-0.007	19.420	2	4.567	-0.003
2 0 2	19.849	1	4.469	-0.005	19.863	1	4.466	-0.005	20.006	1	4.435	-0.003
1 1 5	20.506	3	4.328	-0.004	20.524	2	4.324	-0.007	20.642	3	4.299	-0.001
1 0 8	21.344	1L	4.159	+0.018	21.348	1L	4.159	+0.030	21.447	1L	4.140	+0.017
2 0 4	21.515	1	4.127	-0.006	21.526	1L	4.125	-0.002	21.665	1	4.099	+0.003
1 1 6	21.993	19	4.038	-0.004	22.010	15	4.035	-0.004	22.133	14	4.013	-0.003
1 1 7	23.634	31	3.761	-0.002	23.652	24	3.759	-0.002	23.778	33	3.739	-0.002

0 0 10	23.863	1	3.726	+0.000	23.877	1	3.724	+0.006	23.964	1	3.710	-0.007
2 0 6	24.043	6	3.698	-0.003	24.060	4	3.696	-0.003	24.200	5	3.675	+0.001
1 1 8	25.405	12	3.503	-0.003	25.423	8	3.501	-0.001	25.554	15	3.483	-0.004
2 1 0	25.571	2	3.481	-0.002	25.588	2	3.478	-0.002	25.782	3	3.453	-0.001
2 1 1	25.687	9	3.465	-0.005	25.702	8	3.463	-0.002	25.896	12	3.438	-0.002, -0.006
1 0 10	25.800	4	3.450	-0.027	25.821	2	3.448	-0.027				
2 1 2	26.005	1	3.424	+0.014	26.034	1L	3.420	+0.003				
2 1 3									26.794	1	3.325	-0.010
1 1 9	27.283	44	3.266	-0.004	27.305	32	3.263	-0.005	27.433	44	3.249	-0.002
2 1 5	28.277	4	3.153	-0.003	28.297	3	3.151	-0.003	28.490	5	3.1303	-0.003
0 0 12	28.739	11	3.104	-0.010	28.758	4	3.102	-0.005	28.846	5	3.0925	-0.003
3 0 0	29.067	100	3.070	-0.004	29.086	100	3.068	-0.003	29.308	100	3.0448	-0.003
1 1 10	29.246	39	3.051	-0.002	29.269	32	3.049	-0.001	29.405	34	3.0350	-0.003
2 1 6	29.393	5	3.036	-0.002	29.410	5	3.034	+0.002	29.601	5	3.0153	+0.004
3 0 2	29.470	2	3.028	-0.006	29.496	3	3.026	-0.012	29.713	3	3.0042	-0.007
1 0 12	30.355	1	2.942	+0.000	30.380	1	2.940	+0.000	30.492	1	2.9292	-0.003
3 0 4	30.665	2	2.913	-0.027	30.688	2	2.911	-0.029	30.881	3	2.8932	-0.001
2 1 7			-0.002	-0.002			-0.002					
2 0 10	30.848	3	2.896	-0.002	30.873	3	2.894	-0.003	31.021	2	2.8805	+0.000
2 1 8									32.295	1L	2.7697	-0.002
3 0 6	32.511	1	2.7518	-0.002	32.542	1	2.749	-0.010	32.753	1L	2.7320	+0.000
1 1 12	33.396	2	2.6808	-0.005	33.420	1	2.679	-0.001	33.558	1	2.6683	+0.004
2 1 9	33.617	1	2.6637	-0.007	33.669	1	2.660	-0.033	33.784	1	2.6509	-0.001
0 0 14	33.655	2	2.6608	-0.006				+0.009	33.829	1	2.6475	+0.002
2 2 1	33.776	1	2.6515	-0.004	33.795	1	2.650	+0.000	34.056	1	2.6304	-0.002

2 2 2	34.044	1L	2.6313	-0.009	34.066	1L	2.630	-0.007	34.328	1L	2.6102	-0.010
2 2 3	34.476	4	2.5993	-0.006	34.496	3	2.598	-0.002	34.755	4	2.5791	-0.002
2 0 12									35.011	1L	2.5608	-0.003
3 0 8									35.225	1L	2.5457	+0.000
2 2 4	35.073	1L	2.5564	-0.002	35.105	1	2.5542	-0.009	35.365	1L	2.5360	-0.010
3 1 1	35.194	2	2.5479	-0.006	35.213	2	2.5466	-0.001	35.483	4	2.5278	-0.003, +0.000
2 1 10	35.262	2	2.5431	-0.006	35.285	2	2.5415	-0.002				
3 1 2	35.435	1L	2.5311	+0.007	35.448	1L	2.5302	+0.019	35.734	5	2.5106	+0.003 -0.002
1 1 13	35.559	5	2.5226	-0.004	35.579	4	2.5212	+0.005				
2 2 5	35.812	1L	2.5053	+0.019	35.880	1L	2.5007	-0.023				
2 2 6	36.746	3	2.4438	-0.004	36.773	3	2.4420	-0.005	37.030	2	2.4257	-0.003
3 1 5	37.184	1	2.4160	-0.005	37.205	1	2.4147	+0.000	37.477	1	2.3978	-0.001
1 1 14	37.795	5	2.3783	-0.025	37.819	3	2.3769	-0.018	37.954	1	2.3687	+0.001
2 2 7				-0.002				+0.002	38.082	4	2.3611	-0.003
3 0 10	37.949	6	2.3690	-0.004	37.973	4	2.3676	+0.001	38.199	5	2.3541	-0.001
3 1 6	38.073	1	2.3616	-0.011	38.097	1L	2.3602	-0.008	38.356	1L	2.3448	+0.003
2 1 12									39.039	1L	2.3053	+0.028
2 2 8	38.980	3	2.3087	-0.003	39.008	2	2.3071	-0.003	39.266	5	2.2925	-0.002
2 0 14	39.060	1	2.3034	-0.014	39.108	1	2.3014	-0.016				
3 1 7				+0.009				+0.003	39.392	1L	2.2855	-0.010
4 0 0				+0.017				+0.018	39.429	1L	2.2834	-0.007
4 0 2	39.400	1L	2.2851	+0.000	39.423	1L	2.2838	+0.005				
2 2 9	40.285	7	2.2369	-0.003	40.315	6	2.2353	-0.003	40.573	8	2.2217	-0.001
2 1 13	40.749	3	2.2125	-0.002	40.780	2	2.2109	+0.000	40.988	4	2.2001	-0.003
3 0 12	41.328	13	2.1828	-0.004	41.359	10	2.1812	-0.003	41.587	12	2.1698	-0.002

3 1 9	41.499	1	2.1742	+0.007	41.539	1	2.1722	-0.002	41.804	1L	2.1590	+0.005
2 2 10	41.702	13	2.1641	-0.001	41.731	11	2.1626	+0.001	41.994	13	2.1497	-0.001
4 0 6	41.832	1	2.1577	-0.024	41.871	1L	2.1557	-0.032	42.144	1	2.1424	-0.002
1 1 16	42.337	6	2.1331	+0.001	42.372	5	2.1314	+0.001	42.542	5	2.1233	-0.002
2 1 14	42.740	1	2.1139	-0.006	42.779	1	2.1121	-0.011	42.974	1L	2.1029	+0.004
3 2 0				+0.022				+0.013	43.130	1L	2.0957	-0.002
3 2 1	42.840	1	2.1092	-0.006	42.870	1	2.1078	-0.006	43.201	1	2.0924	-0.001,
3 1 10	42.898	1L	2.1065	-0.006								-0.004
3 2 2	43.056	1L	2.0991	-0.006	43.067	1L	2.0986	+0.013				
2 0 16	43.512	1L	2.0782	+0.003	43.548	1L	2.0765	+0.003	43.751	1L	2.0674	-0.019
0 0 18	43.699	9	2.0697	-0.004	43.738	4	2.0679	-0.005	43.875	5	2.0618	-0.003
4 0 8									44.161	1L	2.0491	+0.002
3 2 4	43.886	1L	2.0613	+0.018	43.922	1L	2.0597	+0.013	44.271	1L	2.0443	+0.000
3 1 11	44.389	1	2.0391	-0.007	44.421	1L	2.0377	-0.005	44.692	1L	2.0260	-0.001
3 2 5	44.555	1L	2.0319	-0.019	44.578	1L	2.0309	-0.010	44.902	1L	2.0170	+0.001,
1 1 17	44.674	1L	2.0268	+0.012	44.752	1L	2.0234	-0.029				-0.005
1 0 18	44.823	1	2.0204	+0.020	44.877	3	2.0181	+0.003	45.039	1	2.0112	-0.003
2 2 12	44.851	3	2.0192	-0.006				+0.005	45.147	2	2.0066	-0.002
3 0 14	45.054	1	2.0106	-0.008	45.106	4	2.0084	-0.024	45.320	1	1.9994	-0.003
4 1 0	45.079	3	2.0095	-0.006				-0.001	45.466	3	1.9933	-0.005
4 1 1	45.146	1	2.0067	-0.003	45.189	1	2.0049	-0.014	45.536	1	1.9904	-0.006
3 2 6	45.301	2	2.0002	-0.002	45.334	2	1.9988	-0.002	45.668	2	1.9849	-0.001
4 1 2	45.347	1L	1.9982	+0.003	45.407	1L	1.9957	-0.025	45.731	1L	1.9823	+0.006
3 1 12	45.980	1L	1.9722	-0.009	46.009	1L	1.9710	-0.003	46.283	1L	1.9600	+0.000
3 2 7	46.185	1	1.9639	+0.003	46.213	1	1.9628	+0.009	46.56	1	1.9490	-0.002

4 0 10	46.326	1L	1.9583	-0.009	46.345	1L	1.9575	+0.007	46.621	1L	1.9466	+0.038
2 2 13	46.558	1L	1.9490	-0.002	46.616	1L	1.9468	-0.023	46.852	1L	1.9375	+0.008
4 1 5	46.777	1L	1.9404	+0.001					47.164	1L	1.9254	+0.003, - 0.002
2 1 16	46.906	1L	1.9354	-0.002	46.933	1L	1.9343	+0.010				
3 0 15									47.299	1	1.9202	-0.002, -0.004
1 1 18	47.076	1	1.9288	-0.002	47.107	1	1.9276	+0.007				
4 1 6	47.517	1	1.9119	-0.004	47.547	1	1.9108	+0.000	47.906	1	1.8973	-0.003
3 1 13	47.654	1	1.9067	-0.004	47.686	1	1.9055	+0.002	47.968	1	1.8950	-0.001
2 0 18	48.160	1	1.8879	-0.001	48.192	1L	1.8867	+0.008	48.398	1	1.8792	-0.004
2 2 14	48.372	5	1.8801	-0.021	48.400	4	1.8791	-0.010	48.684	1L	1.8688	-0.024
4 1 7				-0.002				+0.006	48.766	5	1.8658	-0.004
0 0 20	48.850	3	1.8628	-0.002	48.887	1	1.8615	+0.004	49.050	1	1.8557	-0.001
3 0 16	49.063	1	1.8552	-0.001	49.101	1	1.8539	+0.001	49.347	1	1.8452	-0.001
4 0 12	49.233	1	1.8492	-0.005	49.263	1	1.8482	+0.003	49.576	1	1.8372	+0.000
4 1 8	49.348	1	1.8452	-0.002	49.383	1	1.8440	+0.000	49.740	2	1.8316	+0.000, -0.003, -0.007
3 1 14	49.419	1	1.8427	-0.004	49.472	1L	1.8408	-0.018				
1 1 19	49.496	1L	1.8400	+0.006								
3 2 10	49.558	2	1.8379	-0.001	49.586	2	1.8369	+0.008	49.933	2	1.8249	+0.000
5 0 2	49.705	1L	1.8328	-0.007	49.732	1L	1.8318	+0.001	50.126	1L	1.8184	+0.002, -0.007
1 0 20	49.906	1L	1.8259	-0.002	49.931	1L	1.8250	+0.017				
4 1 9	50.438	10	1.8078	-0.003	50.471	9	1.8067	+0.001	50.831	12	1.7948	+0.000
5 0 4	50.464	1	1.8070	+0.000				+0.030	50.889	1	1.7929	+0.007
3 2 11	50.902	1L	1.7924	-0.007								
<b>F(30)</b>	104.9 (0.0055; 52)				82.8 (0.0068; 53)				124.4 (0.0045; 53)			

Электrofизические характеристики  $\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{R}_4(\text{MoO}_4)_{15}$ 

Соединение	Проводимость (См/см), при температуре		Энергия активации $E_a$ , эВ
	320°C	380°C	
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Yb}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.9
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Lu}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	0.7
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1.2

5.2 Тройные молибдаты состава  $\text{AgM}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$  [65–68, 108–111, 113, 114]

В однофазном состоянии  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  синтезирован по керамической технологии отжигом стехиометрических количеств соответствующих средних молибдатов при 430°C в течение 60 часов. Соединение плавится инконгруэнтно при 558°C, охлажденный плав (по данным РФА) содержит, кроме исходного соединения, двойные молибдаты рубидия-индия составов  $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ .

Особенности структуры (см. ниже) предполагают наличие области гомогенности. Для определения границ ее протяженности рентгенографически установлен фазовый состав препаратов  $\text{Ag}_{1+3x}\text{Rb}_2\text{In}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$   $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$  и показано, что в условиях синтеза (430°C) однофазными получаются образцы при  $0 \leq x \leq 0.02$ .

Пригодные для рентгеноструктурного анализа бесцветные монокристаллы выращивали спонтанной раствор-расплавной кристаллизацией из шихты, соответствующей номинальному составу  $\text{Ag}_9\text{Rb}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$ . Предварительно синтезированный образец нагревали до 620°C, расплав выдерживали при указанной температуре 30 мин, затем охлаждали со скоростью 4°C/ч до 400°C (далее – в режиме остывающей печи).

Полученный кристалл имел состав  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$  (определен в ходе расшифровки структуры). Кристаллографические и структурные данные  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$  представлены в таблице 5.4, координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры структуры, а также основные межатомные расстояния – в таблицах 9П и 10П.

**Кристаллографические данные и результаты  
уточнения структуры  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$**

Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$R \bar{3}c$
Параметры элементарной ячейки	$a = 10.3982(9) \text{ \AA}$ $c = 38.858(4) \text{ \AA}$
Объем ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) / Z	3638.6(13) / 12
$d(\text{выч})$ , г/см <sup>3</sup>	4.787
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	14.51
Размеры кристалла, мм <sup>3</sup>	0.07 × 0.05 × 0.04
Дифрактометр, тип сканирования	Bruker-Nonius X8Apex, Multi сканирование
Пределы углов отражения $\theta$ , град	3.9 – 30.6
Пределы индексов Миллера	$-14 \leq h \leq 14$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-51 \leq l \leq 55$
Число снятых отражений	12966
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	976 [ $R(\text{int}) = 0.061$ ]
Число уточняемых параметров $p$	63
Коэффициент экстинкции	0.000094(16)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.01
Финальные факторы недоверности:	
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.023
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.057
$R(F)$ для всех отражений	0.0326
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0573
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{\AA}^3$	1.10 / -1.45

По данным РСА, соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр.  $R \bar{3}c$ . Центросимметричность структуры подтверждается отрицательным результатом тестирования методом ГВГ.

Элементный состав полученного кристалла, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, удовлетворительно согласуется с вычисленными значениями:  $\text{Ag}:\text{Rb}:\text{In}:\text{Mo} = 12.3:19.6:13.1:32.9$  мас. % (вычисленное 12.35:19.57:13.14:32.95 мас. %).

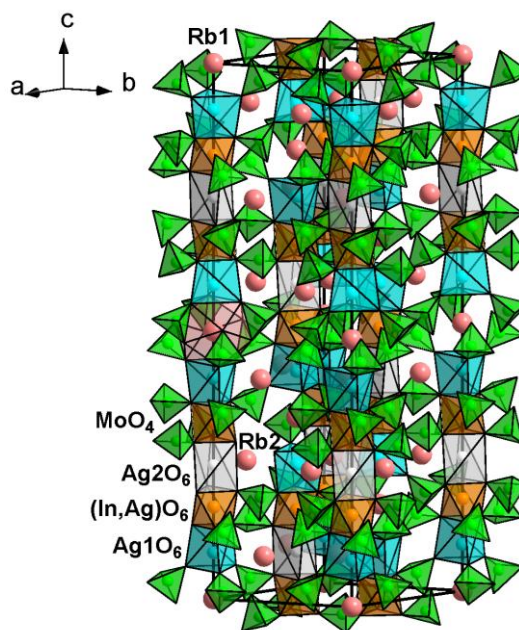
В рассматриваемой структуре атомы молибдена и кислорода находятся в общих положениях, все остальные занимают частные позиции. Координационный полиэдр молибдена – несколько искаженный тетраэдр (Mo–O 1.727(3)–1.805(3) Å). (In, Ag) – типичный для индия октаэдр (2.143(2)–2.169(2) Å). Последние значения попадают в диапазон расстояний In–O 2.09–2.23 Å для октаэдров InO<sub>6</sub>, обнаруженных в структурах KIn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [127], K<sub>5</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> [128], K<sub>3</sub>InMo<sub>4</sub>O<sub>15</sub> и LiK<sub>2</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [23]. Атомы Ag(1) и Ag(2) имеют искаженную тригонально-призматическую координацию с расстояниями Ag–O 2.396(2)–2.533(3) Å. Такое окружение серебра в молибдатах встречается в структурах Ag<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (2.30–2.55 Å) [129] и Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2.38–2.55 Å) [130]. Атомы Rb(1) и Rb(2) имеют 12-кратное окружение с координационными полиэдрами в виде искаженных икосаэдров (более правильным многогранником является Rb(1)) с общим интервалом расстояний Rb–O 2.880(3)–3.565(2) Å. Эти длины связей находятся в диапазоне расстояний Rb–O 2.715–3.896 Å (в среднем 3.228 Å), приводимых в литературе для КЧ = 12 [131]. Однако средние длины связей Rb–O для многогранников Rb(1)O<sub>12</sub> и Rb(2)O<sub>12</sub> сильно различаются (2.9835 и 3.236 Å соответственно). Сокращение расстояний Rb(1)–O можно объяснить, прежде всего, очень симметричным и плотно упакованным окружением, в котором Rb(1)O<sub>12</sub> разделяют ребра и грани с четырнадцатью смежными координационными полиэдрами (шесть икосаэдров Rb(2)O<sub>12</sub>, шесть тетраэдров MoO<sub>4</sub> и две (In, Ag)O<sub>6</sub> призмы). Во-вторых, икосаэдр имеет наиболее правильную форму и минимальную энергию отталкивания лиганда в случае КЧ = 12. Например, заметное сокращение расстояний Rb–O в правильных икосаэдрах RbO<sub>12</sub> также наблюдается в структурах алуניתного типа RbV<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [132] и RbGa<sub>3</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> [133] со средними значениями Rb–O 2.963 и 2.9445 Å соответственно.

В структуре Ag<sub>1.012</sub>Rb<sub>2</sub>In<sub>0.996</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> нового типа октаэдры (In, Ag)O<sub>6</sub> и искаженные тригональные призмы Ag(1)O<sub>6</sub> связаны общими гранями с образованием димеров [Ag(In, Ag)O<sub>9</sub>], соединенных друг с другом тетраэдрами

MoO<sub>4</sub> в открытый трехмерный каркас [Ag(In, Ag)(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3∞</sub>, в полостях которого находятся ионы рубидия (рис. 5.2).

Кроме того, почти пустые тригональные призмы Ag(2)O<sub>6</sub> (заселенность 1.2(2) %) связывают общими противоположными гранями два смежных вдоль оси *c* димера [Ag(In, Ag)O<sub>9</sub>] в дискретные линейные пятичленные многогранные стержни.

Как видно из рис. 5.2, призмы Ag(1)O<sub>6</sub> и Ag(2)O<sub>6</sub> располагаются на уровнях  $z \approx 1/12, 1/4, 5/12, 7/12, 3/4, 11/12$ , что может обеспечить возможности для двумерной ионной проводимости по серебру. Это подтвердили результаты изучения электрофизических свойств данного соединения.



**Рисунок 5.2.** Кристаллическая структура Ag<sub>1.012</sub>Rb<sub>2</sub>In<sub>0.996</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (проекция на плоскость (212)).

Структурные параметры AgRb<sub>2</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, полученные при уточнении методом Ритвельда по порошку, хорошо согласуются с результатами монокристалльного структурного анализа. Экспериментальные, расчетные и разностные порошковые рентгенограммы AgRb<sub>2</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлены на рисунке 5.3. Все рефлексы успешно соотнесены, что показывает хорошую фазовую чистоту порошка, полученного с помощью твердофазного синтеза. Результаты индицирования порошкограммы приведены в таблице 5.5.

Т а б л и ц а 5.5

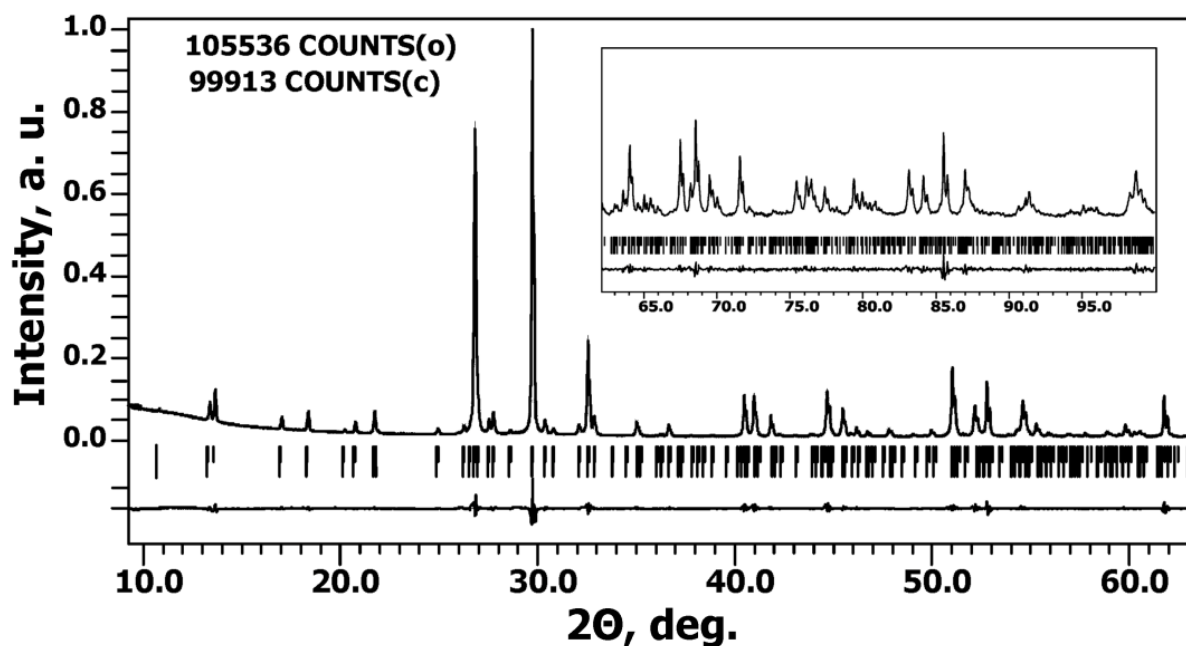
Результаты индицирования рентгенограммы AgRb<sub>2</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*

$2\theta_{\text{экс.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{экс.}}, \text{Å}$	h k l	$\Delta = 2\theta_{\text{экс.}} - 2\theta_{\text{выч.}},^\circ$
10.822	1L	8.17	0 1 2	-0.001
13.390	4	6.607	1 0 4	+0.010
13.661	7	6.477	0 0 6	+0.008
17.021	3	5.205	1 1 0	+0.020

18.367	4	4.826	1 1 3	+0.008
20.215	1	4.389	2 0 2	+0.015
20.758	3	4.276	0 1 8	+0.012
21.731	6	4.086	0 2 4	+0.009
21.901	1	4.055	1 1 6	+0.009
24.938	2	3.568	1 0 10	+0.010
26.248	2	3.392	2 1 1	+0.016
26.598	1	3.349	1 2 2	-0.030
26.821	85	3.321	1 1 9	+0.007
26.985	5	3.301	2 0 8	+0.002
27.529	4	3.237	0 0 12	+0.008
27.750	6	3.212	2 1 4	+0.003
28.608	1	3.118	1 2 5	+0.004
29.739	100	3.002	3 0 0	+0.001
30.361	4	2.942	0 2 10	+0.008
30.790	1	2.902	2 1 7	+0.005
32.090	3	2.787	1 2 8	+0.001
32.559	29	2.748	1 1 12	+0.004
32.860	5	2.723	3 0 6	+0.004
35.028	5	2.560	2 1 10	-0.001
35.182	1	2.549	2 2 3	+0.003
36.004	1L	2.4924	1 3 1	+0.002
36.236	1	2.4770	3 1 2	-0.001
36.641	4	2.4505	1 2 11	+0.003
37.795	1L	2.3783	3 1 5	+0.013
38.821	1L	2.3178	1 1 15	+0.003
39.540	1L	2.2773	1 3 7	-0.001
40.477	14	2.2267	2 2 9	+0.001
40.972	14	2.2009	3 0 12	+0.003
41.129	1L	2.1929	4 0 4	-0.002
41.831	6	2.1577	0 0 18	+0.002
41.991	1	2.1499	1 2 14	-0.009
42.266	1	2.1365	0 2 16	-0.002
43.022	1L	2.1007	1 3 10	+0.002
43.857	1	2.0626	3 2 1	-0.006
44.039	1L	2.0545	2 3 2	+0.007

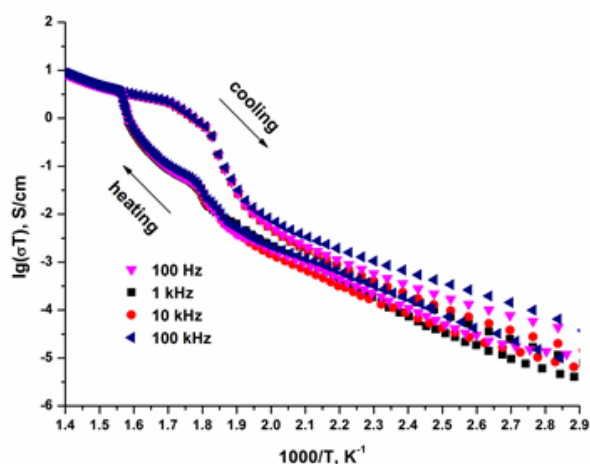
44.408	1L	2.0383	3 1 11	-0.014
44.674	16	2.0268	2 2 12	+0.003
44.820	3	2.0205	3 2 4	-0.002
45.389	1	1.9965	2 3 5	+0.002
45.478	10	1.9928	1 1 18	+0.000
45.876	1	1.9764	2 1 16	+0.005
46.164	3	1.9648	4 1 0	-0.005
46.719	1	1.9427	4 1 3	+0.000
46.891	1L	1.9360	3 2 7	+0.001
47.431	1L	1.9152	1 3 13	-0.024
47.806	3	1.9010	2 3 8	+0.005
47.858	1L	1.8991	0 1 20	+0.023
47.949	1L	1.8957	1 2 17	-0.030
49.034	1	1.8563	3 1 14	+0.005
49.645	1L	1.8348	2 2 15	+0.012
49.964	2	1.8239	3 2 10	+0.001
51.026	26	1.7884	4 1 9	+0.002
51.201	1	1.7827	2 0 20	-0.013
51.574	1	1.7706	0 5 4	-0.002
52.162	12	1.7521	3 0 18	+0.004
52.454	1	1.7430	1 1 21	+0.019
52.782	17	1.7329	3 3 0	+0.000
53.884	1	1.7001	2 4 1	+0.000
54.290	2	1.6883	5 0 8	-0.006
54.355	1	1.6864	1 2 20	-0.007
54.593	14	1.6797	4 1 12	+0.001
54.690	1	1.6769	2 4 4	+0.026
54.790	2	1.6741	3 3 6	+0.003
55.228	1L	1.6618	4 2 5	-0.016
55.282	6	1.6603	2 2 18	+0.005
55.897	2	1.6435	0 2 22	+0.001
56.264	1L	1.6337	0 5 10	-0.005
56.843	1L	1.6184	0 0 24	+0.007
56.940	1	1.6159	5 1 1	+0.000
57.073	1L	1.6124	1 5 2	+0.028

\* $a = 10.3976(2)$ ,  $c = 38.837(1)$  Å;  $F(30) = 80.2$  (0.0073; 51)



**Рисунок 5.3.** Экспериментальные, расчетные, разностные и штрихрентгенограммы порошка  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ .

Температурная зависимость проводимости  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  представлена на рисунке 5.4. Как видно, соединение претерпевает размытый фазовый переход первого рода при  $262^\circ\text{C}$  ( $535\text{ K}$ ). После фазового перехода проводимость тройного



**Рисунок 5.4.** Температурная зависимость проводимости  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ .

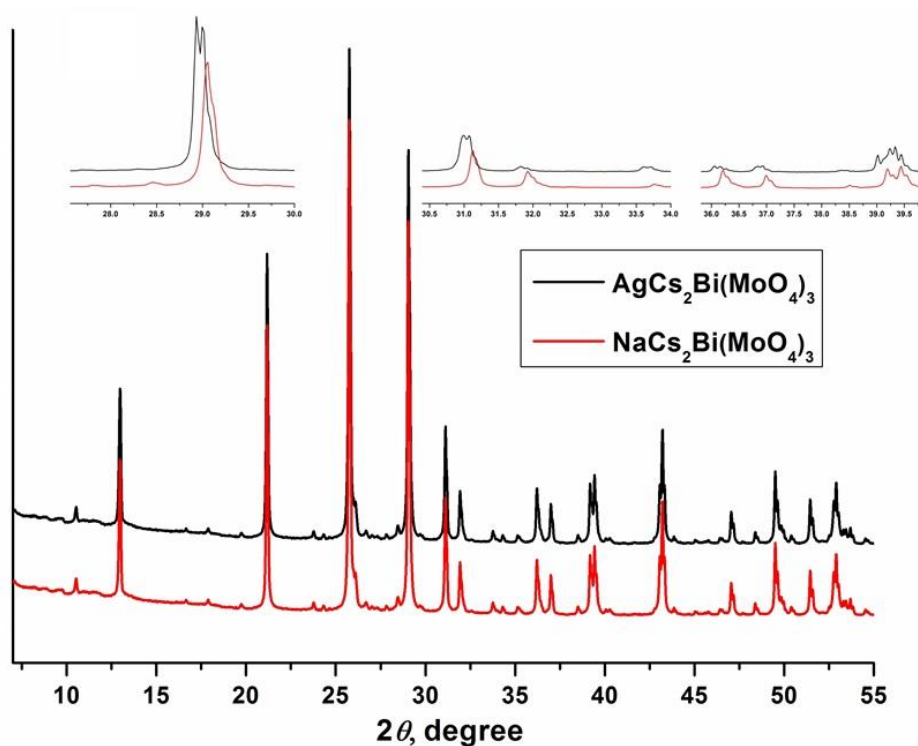
молибдата резко возрастает, достигая значений  $1.1 \cdot 10^{-2}\text{ См/см}$  ( $447^\circ\text{C}$  ( $720\text{ K}$ )) при  $E_a = 0.4\text{ эВ}$ .

Аналогичной рассмотренной выше стехиометрией обладает и тройной молибдат  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ , полученный в результате исследования системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

В однофазном виде поликристаллический образец  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  синтезирован отжигом стехиометрических количеств средних молибдатов при температуре  $400\text{--}430^\circ\text{C}$  в течение  $40\text{--}60\text{ ч}$ . По данным ДСК, полученное соединение плавится при температуре  $548^\circ\text{C}$ . В охлажденном плаве наряду с тройным молибдатом рентгенографически фиксируется присутствие  $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Cs}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ .

Порошкограмма  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  близка рентгенограмме одноформульного натриевого соединения, отличаясь от нее уширением и расщеплением некоторых рефлексов (рис. 5.5), поэтому была предпринята попытка получения пригодных для рентгеноструктурного исследования монокристаллов.

Кристаллы  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  выращивали из собственного расплава. Предварительно синтезированный образец нагревали до  $620^\circ\text{C}$ , расплав выдерживали при указанной температуре 30 мин, затем охлаждали со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $400^\circ\text{C}$  (далее – в режиме остывающей печи). В результате кристаллизационного опыта наряду с кристаллами искомой фазы были получены монокристаллы нового двойного полимолибдата состава  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  (см. раздел 5.7) и многократно описанного в литературе двойного молибдата  $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$  типа шеелита [56, 134, 135].



**Рисунок 5.5.** Сопоставление рентгенограмм  $\text{MCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Na}$  [29],  $\text{Ag}$ ).

К сожалению, качество кристалла  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  было недостаточным для проведения полного рентгеноструктурного анализа, но позволило подтвердить состав фазы и установить ее принадлежность к моноклинной сингонии ( $a = 18.4652(4)$ ,  $b = 10.6925(4)$ ,  $c = 15.0420(5)$  Å,  $\beta = 114.421(1)^\circ$ , вероятная пр. гр.  $Cc$ ,  $Z = 8$ ). Это дало возможность проиндексировать дифрактограмму

AgCs<sub>2</sub>Bi(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (табл. 5.6). Преобразование осей по матрице  $\begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & 0 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \\ / & 1 & 0 & 3 \end{pmatrix}$  дает псевдоромбоэдрическую ячейку ( $a = 10.668$ ,  $b = 10.669$ ,  $c = 41.089$  Å,  $\alpha = 89.77$ ,  $\beta = 90.23$ ,  $\gamma = 119.85^\circ$ ), сопоставимую с ячейкой NaCs<sub>2</sub>Bi(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $a = 10.6435(2)$ ,  $c = 40.9524(7)$  Å, пр. гр. R3c [29]).

Ацентричность строения подтверждается данными, полученными при тестировании порошкообразного образца методом ГВГ: интенсивность сигнала ГВГ AgCs<sub>2</sub>Bi(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> относительно SiO<sub>2</sub> составляет  $25 \pm 2$ .

Т а б л и ц а 5.6

Результаты индирования рентгенограммы AgCs<sub>2</sub>Bi(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*

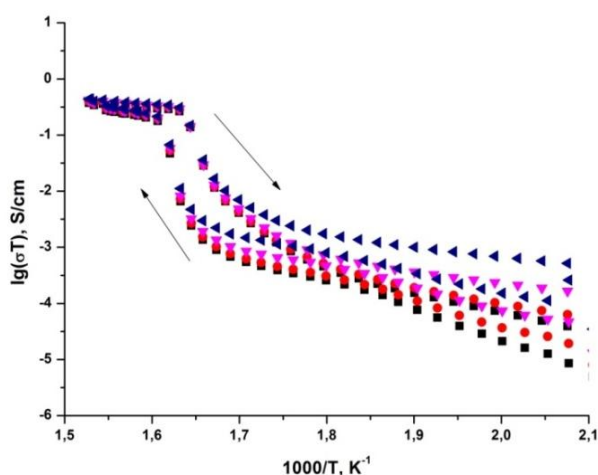
$2\theta_{\text{экс.}},^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{экс.}}, \text{Å}$	h k l	$\Delta = 2\theta_{\text{экс.}} - 2\theta_{\text{выч.}},^\circ$
10.468	11	8.44	1 1 -1	-0.004
12.850	3	6.884	2 0 -2, 1 1 1	-0.001, +0.030
12.906	8	6.854	0 0 2	+0.008
16.593	11	5.338	3 1 -1	+0.012
17.775	1L	4.986	0 2 1, 3 1 -2	+0.014, +0.027
17.830	1	4.971	3 1 0	+0.026
19.658	5	4.512	2 2 0	+0.001
19.747	1	4.492	1 1 -3	-0.019
21.050	19	4.217	3 1 -3, 0 2 2	-0.003, +0.008
21.135	10	4.200	4 0 0, 3 1 1	-0.011, +0.003
23.637	1	3.761	2 0 -4	-0.004
23.690	3	3.753	1 1 3	+0.001
25.617	71	3.475	3 1 -4, 0 2 3	-0.015, +0.014
25.716	40	3.461	3 1 2	+0.000
25.835	6	3.446	4 2 -2	-0.010
25.908	5	3.436	5 1 -1, 2 2 2	-0.017, +0.018
25.998	12	3.425	0 0 4	-0.002
26.901	1	3.312	1 3 1	-0.009
28.917	100	3.085	3 3 -1	+0.000
28.991	45	3.077	6 0 -2, 2 2 -4	+0.002, +0.006
29.144	3	3.062	4 0 2	+0.000
30.864	2	2.895	4 2 -4, 1 3 -3	+0.004, +0.007
30.941	14	2.888	3 1 -5	+0.001
30.983	16	2.884	0 2 4	-0.001
31.069	15	2.876	3 1 3	+0.000

31.757	1	2.815	3 3-3	-0.002
31.810	3	2.811	6 0-4, 3 3 1	-0.017, +0.007
31.922	1	2.801	6 0 0	-0.005
33.590	4	2.666	5 1-5, 1 3 3	-0.012, +0.028
33.706	2	2.657	4 2 2	-0.002
34.138	1	2.624	0 4 1	-0.003
34.188	1	2.621	6 2-3	+0.005
34.247	1	2.616	6 2-1	+0.004
34.990	1	2.562	2 4-1, 5 3-2	-0.019, +0.025
35.082	1	2.556	1 3-4, 7 1-2	+0.001, +0.009
35.235	1L	2.545	5 1 2	+0.009
36.036	5	2.490	0 4 2	-0.010
36.160	2	2.482	4 0-6, 6 2 0	-0.010, +0.005
36.263	1	2.475	2 2 4	-0.011
36.672	1L	2.449	7 1-4	+0.002
36.778	2	2.442	3 1-6	+0.004
36.827	3	2.439	0 2 5	+0.003
36.918	3	2.433	3 1 4	+0.001
38.291	1L	2.349	5 1-6	-0.001
38.349	1	2.345	1 3 4	+0.003
38.444	1L	2.340	4 2 3	-0.002
39.001	12	2.308	6 2-5, 0 4 3	+0.000, +0.001
39.158	7	2.2987	6 2 1	-0.001
39.222	14	2.2951	3 3-5, 6 0-6	-0.001, +0.005
39.325	10	2.2893	3 3 3	+0.000
39.435	7	2.2832	6 0 2, 0 0 6	-0.001, +0.000
39.929	1	2.2560	4 4 0	-0.001
40.069	1	2.2485	1 3-5, 2 2-6	-0.036, +0.004
41.393	1	2.1796	5 3-5	+0.003
41.609	1L	2.1688	7 1 1	+0.002
42.559	1L	2.1225	1 5 0	+0.008
42.693	1	2.1162	8 2-3, 2 4 3	-0.012, +0.021
42.861	17	2.1083	6 2-6, 0 4 4	-0.013, +0.012
42.994	5	2.1020	3 1-7	-0.007
43.043	14	2.0998	6 2 2, 0 2 6	-0.002, -0.001
43.137	5	2.0954	3 1 5	-0.005

43.454	1L	2.0809	1 5 1	+0.002
43.600	1	2.0742	7 3 -1	-0.018
43.683	1L	2.0705	1 3 5	+0.011
44.803	1	2.0213	3 5 -1	+0.014
44.851	2	2.0192	6 4 -2	+0.018
44.948	1	2.0151	9 1 -3	+0.008
45.138	1L	2.0071	1 1 -7	-0.001
45.370	1	1.9973	6 4 -1	+0.033
45.511	1L	1.9915	9 1 -2, 4 2 -7	-0.010, -0.005
45.511	1L	1.9915	4 2 -7, 7 3 0	-0.005, -0.007
45.679	1L	1.9845	7 1 2	-0.014
46.195	2	1.9636	1 5 -3, 7 3 -5	-0.013, +0.017
46.391	1	1.9557	8 2 0	+0.000
46.847	2	1.9377	6 4 -4, 3 5 1	-0.004, +0.013
46.916	1	1.9351	6 4 0	+0.017
47.047	1	1.9300	9 1 -1	-0.008
47.121	1L	1.9271	5 3 3	-0.026
47.455	1L	1.9143	0 4 5	+0.017
47.657	1L	1.9067	6 2 3	-0.007
48.181	3	1.8872	1 5 3, 8 2 -6	-0.001, +0.004
48.341	1	1.8813	7 3 1	+0.000
48.471	1L	1.8765	2 2 6	+0.008
49.248	8	1.8487	3 5 -4, 6 4 -5	-0.007, +0.009
49.304	9	1.8468	9 1 -6, 3 5 2	+0.001, +0.002
49.392	4	1.8437	6 4 1	-0.005
49.492	4	1.8402	9 1 0, 3 1 -8	+0.008, +0.009
49.562	3	1.8378	6 0 -8, 3 3 -7	-0.009, +0.007
49.562	3	1.8378	3 3 -7, 0 2 7	+0.007, -0.002
49.700	3	1.8330	3 3 5, 2 0 -8	-0.001, +0.007
49.795	2	1.8297	1 1 7, 6 0 4	-0.015, +0.016
50.116	1	1.8187	5 3 -7	+0.016
51.202	7	1.7827	0 6 0	-0.001
51.341	13	1.7782	9 3 -3	+0.001
52.267	1L	1.7488	2 6 -1	-0.001
52.513	10	1.7412	3 5 -5, 6 4 -6	-0.012, -0.008
52.513	10	1.7412	6 4 -6, 9 1 -7	-0.008, +0.028

52.583	7	1.7391	3 5 3, 6 2 -8	+0.000, +0.026
52.673	6	1.7363	6 4 2, 0 4 6	-0.002, -0.002
52.785	4	1.7329	9 1 1	+0.004
52.865	3	1.7305	6 2 4	-0.009
53.015	1L	1.7259	0 6 2	+0.022
53.121	2	1.7227	9 3 -5	-0.008
53.222	1L	1.7197	9 3 -1	+0.014
53.468	4	1.7124	0 0 8	-0.001

\* $a = 18.4637(9)$ ,  $b = 10.6963(5)$ ,  $c = 15.0468(6)$  Å,  $\beta = 114.435(4)^\circ$ ;  $F(30) = 38.7$  (0.0088; 88)



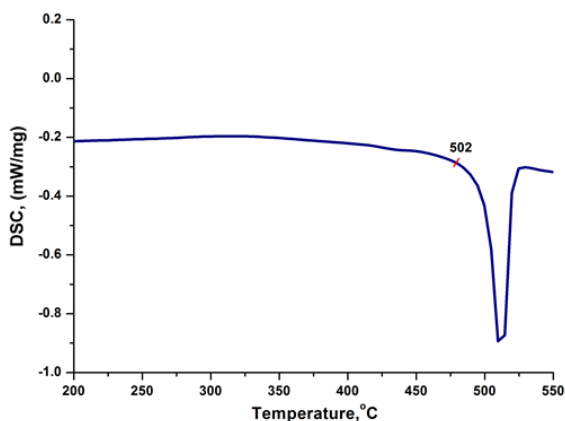
**Рисунок 5.6.** Температурная зависимость проводимости  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ .

Изучение электрофизических свойств  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  показало, что это соединение претерпевает размытый фазовый переход первого рода ( $330^\circ\text{C}$  ( $603$  K)), после которого ионная проводимость возрастает и достигает при  $385^\circ\text{C}$  ( $658$  K) значения  $6.6 \cdot 10^{-4}$  См/см при  $E_a = 0.3$  эВ (рис. 5.6).

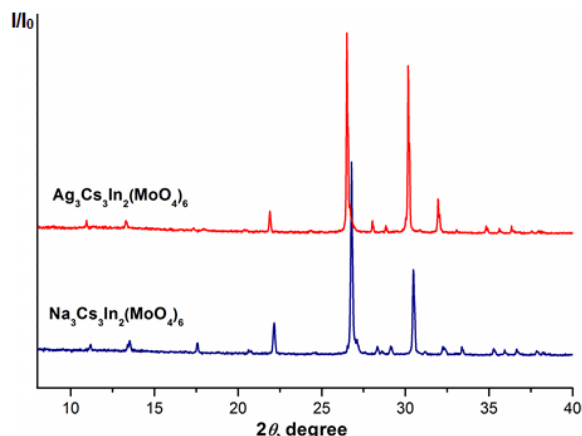
### 5.3 Тройной молибдат $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ [65–67, 108, 113]

Второе соединение системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$  состава  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  обнаружено в точке пересечения разрезов  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2\text{--AgIn}(\text{MoO}_4)_2$  и « $\text{AgCsMoO}_4$ »– $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ . В однофазном состоянии  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  получен отжигом стехиометрических смесей средних молибдатов при  $470^\circ\text{C}$  в течение 60 ч, плавится инконгруэнтно при температуре  $502^\circ\text{C}$  (рис. 5.7). Охлажденный плав многофазен и содержит помимо  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  средние молибдаты  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ , а также  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  и  $\text{CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ .

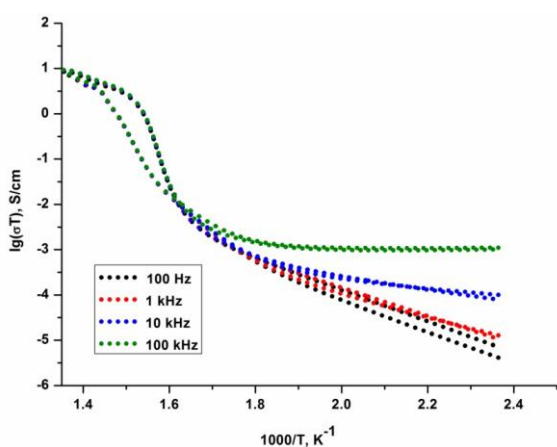
Для уточнения строения тройного молибдата  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  желательны монокристалльные данные, однако многочисленные попытки их получения не увенчались успехом.



**Рисунок 5.7.** Кривая ДСК  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ .



**Рисунок 5.8.** Рентгенограммы  $M_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  ( $M = \text{Na}$  [30],  $\text{Ag}$ ).



**Рисунок 5.9.** Температурная зависимость проводимости  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ .

Электрофизические измерения показали, что соединение претерпевает размытый фазовый переход первого рода ( $400^\circ\text{C}$  ( $673\text{ K}$ )), после которого ионная проводимость возрастает и достигает при  $460^\circ\text{C}$  ( $733\text{ K}$ ) значения  $1.05 \cdot 10^{-2}\text{ См/см}$  при  $E_a = 0.7\text{ эВ}$  (рис. 5.9).

#### 5.4 Соединения состава $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$

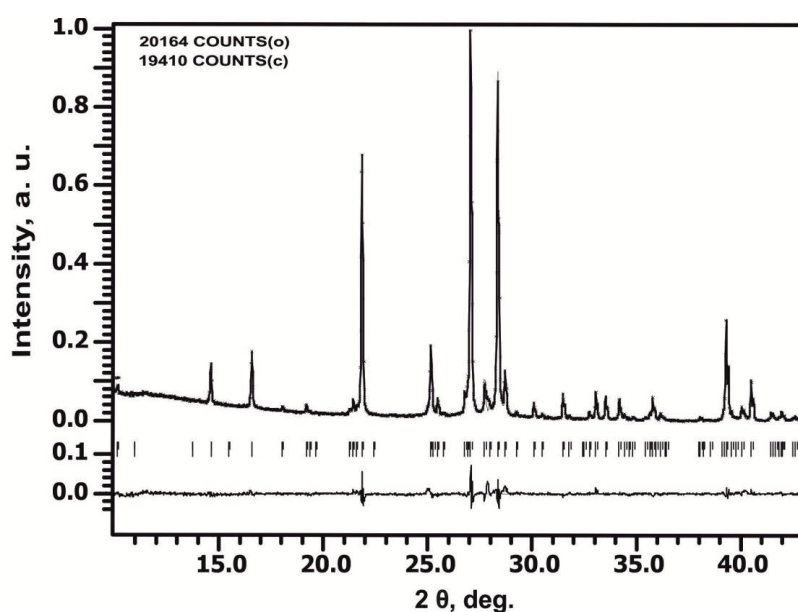
( $MR\text{Э} = \text{RbScMo}, \text{RbScW}, \text{CsScMo}, \text{RbFeMo}$ ) [65–67, 108, 110–113]

В однофазном поликристаллическом состоянии  $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $MR\text{Э} = \text{RbScMo}, \text{RbScW}, \text{CsScMo}, \text{RbFeMo}$ ) получены 60–80 часовым отжигом стехиометрических смесей средних солей при  $400\text{--}450$  ( $MR\text{Э} = \text{RbScMo}$ ),  $450\text{--}500$  ( $MR\text{Э} = \text{RbScW}$ ),  $400\text{--}410$  ( $MR\text{Э} = \text{CsScMo}$ ),  $400\text{--}430^\circ\text{C}$  ( $MR\text{Э} = \text{RbFeMo}$ ).

Элементный состав синтезированных таким образом фаз, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), удовлетворительно согласуется с вычисленными значениями, так, например, в  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  содержание  $\text{Ag}$  составляет 20.2 (теоретическое – 20.24),  $\text{Rb}$  – 22.5 (22.43),  $\text{Sc}$  – 3.3 (3.37),  $\text{Mo}$  – 32.4 (32.37) вес. %.

Соединения плавятся инконгруэнтно при 503 ( $MRЭ = RbScMo$ ), 443 ( $MRЭ = CsScMo$ ), 456 ( $MRЭ = RbFeMo$ ), 509°C ( $MRЭ = RbScW$ ), продукты разложения зависят от природы крупного щелочного, трех- и шестивалентного элементов.

Предпринятая попытка уточнения структур  $Ag_5M_7R_2(ЭO_4)_9$  по порошковым данным методом Ритвельда, используя в качестве исходных параметров координаты базисных атомов  $Na_5Cs_7Yb_2(MoO_4)_9$  [28], привела к положительному результату только в случае  $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$ . Уточнение всех параметров выбранной модели привело к хорошему совпадению экспериментальной и вычисленной рентгенограмм этого соединения (рис. 5.10).



**Рисунок 5.10.** Экспериментальные, расчетные, разностные и штрихрентгенограммы  $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$ .

Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры  $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$  представлены в таблице 5.7, координаты базисных атомов, эквивалентные тепловые параметры и основные межатомные расстояния – в таблицах 11П и 12П, результаты индицирования порошкограммы – в таблице 5.8.

На рентгенограммах остальных образцов этой серии фиксировались рефлексы малой интенсивности ( $I/I_0 \leq 2$ ), не индицируемые в предположении изоструктурности изоформульным натриевым молибдатам, что позволяет предполагать наличие некоторых структурных искажений.

В элементарной ячейке  $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$  все катионы нацело занимают свои позиции, что свидетельствует об упорядоченности структуры. Из девяти базисных

атомов металла восемь находятся в частных положениях, Mo(1) и все шесть базисных атомов кислорода располагаются в общих позициях.

Т а б л и ц а 5.7

Условия эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$

Температура, K	293
Интервал измерений, $2\theta$ (°)	7÷70
Шаг сканирования, $2\theta$ (°)	0.02076
$I_{\max}$	20164
Пр. гр.	$R32$
Число рефлексов	2568
Число точек	3035
Число уточняемых параметров	59
$d$ (выч), г/см <sup>3</sup>	4.4128
Параметры элементарной ячейки:	$a = 10.4547(14) \text{ \AA}$ $c = 35.7667(6) \text{ \AA}$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3385.56(8)
$Z$	3
$R_{\text{wp}}$	0.0580
$R_{\text{p}}$	0.0418
$R_{\text{exp}}$	0.0317

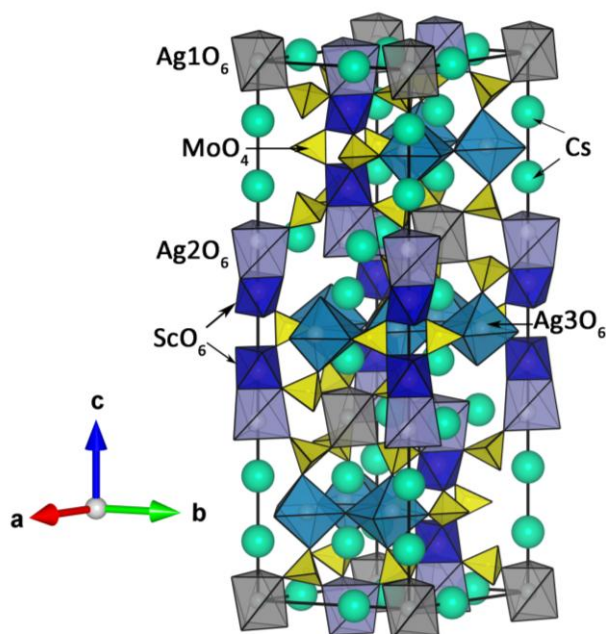


Рисунок 5.11. Кристаллическая структура  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ .

В структуре атомы Mo имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.60(5)–1.82(4) Å, атомы Sc – октаэдрическое окружение с длинами связей Sc–O 2.02(3)–2.13(4) Å. Катионы Ag(1) и Ag(2) обладают тригонально-призматической координацией с расстояниями Ag–O 2.43(3)–2.60(3) Å; Ag(3) имеет весьма искаженное октаэдрическое окружение с Ag(3)–O 2.49(4)–3.20(3) Å. Октаэдры  $\text{ScO}_6$  и

Ag(2)O<sub>6</sub> соединяются общими гранями с Ag(1)- и Ag(3)-полиэдрами и далее с MoO<sub>4</sub>-тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены ионы цезия с КЧ = 9 и 8 (рис. 5.11).

Т а б л и ц а 5.8

Результаты индирования рентгенограммы Ag<sub>5</sub>Cs<sub>7</sub>Sc<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>\*

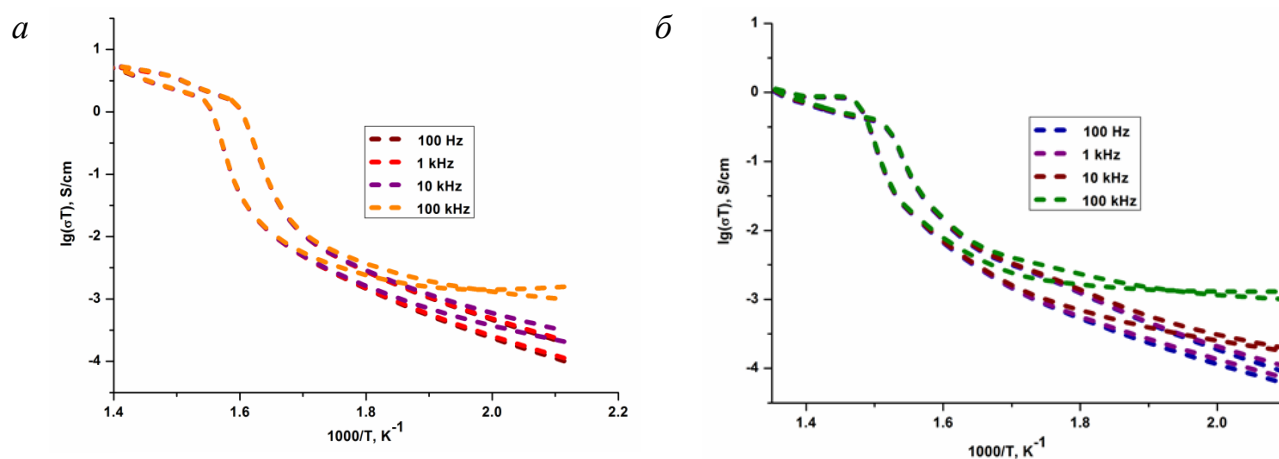
2θ <sub>эксп.</sub> , °	I/I <sub>0</sub>	d <sub>эксп.</sub> , Å	h k l	Δ = 2θ <sub>эксп.</sub> - 2θ <sub>выч.</sub> , °
10.070	1	8.777	1 0 1	-0.002
14.854	9	5.959	0 0 6	-0.006
16.945	13	5.228	1 1 0	+0.001
18.528	1	4.785	1 1 3	-0.012
19.750	1	4.491	0 2 1	-0.001
19.920	1L	4.453	1 0 7	+0.015
21.988	1	4.039	0 2 4	-0.001
22.154	3	4.009	0 1 8	+0.001
22.340	1	3.976	0 0 9	+0.010
22.606	63	3.930	1 1 6	-0.003
26.135	19	3.4068	2 1 1	-0.001
26.499	4	3.3609	1 2 2	-0.005
26.774	1	3.3270	1 0 10	+0.001
27.891	4	3.1962	2 1 4	-0.002
28.025	2	3.1812	2 0 8	-0.001
28.183	100	3.1637	1 1 9	-0.002
28.899	9	3.0870	1 2 5	-0.004
29.144	2	3.0616	0 1 11	+0.011
29.573	91	3.0181	3 0 0	-0.002
29.952	12	2.9808	0 0 12	+0.000
31.431	3	2.8438	2 1 7	+0.002
31.855	1	2.8069	0 2 10	+0.003
32.932	7	2.7176	1 2 8	-0.002
33.243	1	2.6928	3 0 6	-0.001
34.276	2	2.6140	2 2 0	+0.000
34.612	7	2.5894	1 1 12	-0.001
35.117	6	2.5533	2 2 3	+0.000
35.816	6	2.5051	1 3 1	-0.003
36.080	1	2.4873	3 1 2	+0.005
36.306	1L	2.4724	2 1 10	-0.008

36.519	1	2.4584	0 1 14	-0.008
37.159	1	2.4175	1 3 4	-0.005
37.381	2	2.4037	0 3 9	-0.001
37.538	6	2.3940	2 2 6	+0.001
37.661	1	2.3865	0 0 15	+0.030
37.940	2	2.3696	3 1 5	-0.001
38.133	1	2.3580	1 2 11	+0.010
39.970	1	2.2538	1 3 7	-0.003
40.098	1L	2.2469	0 4 2	+0.019
41.176	1	2.1905	3 1 8	+0.017
41.309	29	2.1838	2 2 9	-0.004
41.591	2	2.1696	1 1 15	+0.000
41.826	1	2.1579	0 4 5	-0.007
42.106	4	2.1442	2 1 13	-0.004
42.594	12	2.1208	0 3 12	-0.002
43.610	2	2.0737	3 2 1	-0.004
43.706	1	2.0694	4 0 7	-0.008
44.024	1	2.0552	1 3 10	-0.005
44.147	2	2.0497	0 1 17	+0.005
44.191	1	2.0478	1 2 14	+0.009
44.736	1	2.0241	3 2 4	+0.014
44.850	1	2.0192	0 4 8	-0.010
45.416	1L	1.9954	2 3 5	+0.010
45.885	4	1.9761	1 4 0	+0.002
46.548	1	1.9494	1 4 3	+0.001
47.190	1	1.9244	3 2 7	+0.000
47.497	1L	1.9127	4 0 10	-0.005
47.606	1	1.9086	2 0 17	+0.012
48.263	3	1.8841	2 3 8	+0.004
48.491	5	1.8758	1 4 6	+0.004
48.640	1L	1.8704	3 0 15	-0.021
48.987	2	1.8579	0 4 11	+0.001
49.075	2	1.8548	1 3 13	-0.003
50.772	1	1.7967	3 2 10	+0.010
50.907	4	1.7923	1 2 17	-0.005
51.435	1	1.7751	0 5 4	+0.004

51.618	23	1.7692	1 4 9	-0.004
51.849	2	1.7619	2 2 15	+0.006
52.217	1	1.7503	2 3 11	-0.009
52.468	10	1.7426	3 3 0	-0.003
52.626	1	1.7377	0 2 19	-0.020
53.062	3	1.7244	3 3 3	+0.004
53.566	3	1.7094	2 4 1	+0.004
54.553	1	1.6808	2 4 4	+0.001
54.634	2	1.6785	5 0 8	-0.002
54.838	1	1.6727	3 3 6	+0.003
54.976	1L	1.6689	1 3 16	-0.035
55.130	2	1.6646	4 2 5	+0.009
55.301	21	1.6598	0 3 18	+0.001
55.677	2	1.6495	2 1 19	-0.001
55.790	1L	1.6464	4 1 12	-0.020
56.601	2	1.6247	5 1 1	+0.003
56.940	1	1.6159	0 5 10	+0.005
57.055	3	1.6129	3 1 17	+0.001
57.543	1	1.6004	5 1 4	+0.011
57.719	1	1.5959	3 3 9	-0.003
59.623	1	1.5494	5 1 7	-0.014
60.532	1	1.5283	1 5 8	-0.004
60.835	4	1.5214	1 4 15	-0.005
61.114	1L	1.5151	4 2 11	+0.034
61.206	1L	1.5131	0 5 13	+0.014
61.384	6	1.5091	0 6 0	-0.003
61.501	1	1.5065	1 3 19	+0.007
61.597	1	1.5044	3 3 12	-0.001
61.931	1	1.4971	6 0 3	-0.007
62.212	1L	1.4910	0 0 24	+0.027
62.386	1L	1.4872	4 3 1	-0.005
62.573	1L	1.4833	3 0 21	-0.007
63.543	1	1.4629	6 0 6	-0.005
64.010	1	1.4534	2 4 13	+0.012
64.185	2	1.4498	2 5 0	-0.007

\* $a = 10.4559(2)$ ,  $c = 35.7696(13)$  Å;  $F(30) = 212.9$  (0.0035; 40)

Проведены электрофизические измерения двух представителей этой серии фаз –  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Оба соединения претерпевают фазовые превращения при 643 (Mo) и 673 К (W), которые, исходя из наличия температурных гистерезисов на зависимостях  $\lg(\sigma T) - (10^3/T)$  в цикле нагревание – охлаждение, можно интерпретировать как размытые фазовые переходы первого рода. После перехода проводимость достигает значений  $6.1 \cdot 10^{-3}$  См/см  $430^\circ\text{C}$  (703 К) (Mo),  $1.4 \cdot 10^{-3}$  См/см  $460^\circ\text{C}$  (733 К) (W) при  $E_a = 0.7$  и  $0.6$  эВ, соответственно (рис. 5.12).



**Рисунок 5.12.** Температурная зависимость проводимости  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  (а),  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  (б).

### 5.5 Соединения состава $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [110, 112, 113, 115]

Соединения  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) образуются в точке пересечения разрезов  $\text{AgRb}_3(\text{ЭO}_4)_2 - \text{RbSc}(\text{ЭO}_4)_2$  и « $\text{AgRbЭO}_4$ »–« $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{ЭO}_4)_3$ »<sup>3</sup> систем  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4 - \text{Rb}_2\text{ЭO}_4 - \text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_3$  и не имеют стехиометрических аналогов среди известных тройных молибдатов и вольфраматов одно-, одно- и трехвалентных элементов. Их синтез осуществляли прокаливанием смесей  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ЭO}_4$ ,  $\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_3$ , взятых в соотношении 3:9:2, при  $450\text{--}470$  ( $\text{Э} = \text{Mo}$ ) и  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $\text{Э} = \text{W}$ ) в течение 60–80 (Mo), 100–120 ч (W). Соединения плавятся инконгруэнтно при  $523$  (молибдат) и  $544^\circ\text{C}$  (вольфрамат). При температурах, близких к температурам плавления, рентгенографически зафиксировано наличие незначительной области

<sup>3</sup> В вольфраматной системе фаза  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$  (по данным [90]) является реальным соединением.

гомогенности ( $0 \leq x \leq 0.15$ ), что хорошо согласуется с результатами структурных исследований (см. ниже).

Кристаллы  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) получены раствор-расплавной кристаллизацией в условиях спонтанного зародышеобразования из шихты номинальных составов  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  и  $\text{Ag}_4\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{WO}_4)_6$ . Предварительно доведенные до равновесия реакционные смеси указанных составов нагревали до  $600$  (Mo) и  $570^\circ\text{C}$  (W), расплавы выдерживали в течение 30 минут и охлаждали до  $400^\circ\text{C}$  со скоростью  $4 \text{ K / ч}$ , а затем в отключенной печи.

Элементный состав полученных кристаллов, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, удовлетворительно согласуется с вычисленными значениями: в  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  –  $\text{Ag}:\text{Rb}:\text{Sc}:\text{Mo} = 11.8:29.4:3.5:33.4$  мас. % (вычисленное  $12.34:29.34:3.43:32.93$  мас. %);  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  –  $\text{Ag}:\text{Rb}:\text{Sc}:\text{W} = 9.1:22.6:2.2:49.6$  мас. % (вычисленное  $9.48:22.53:2.63:48.47$  мас. %).

По монокристалльным данным определены параметры элементарной ячейки молибдата ( $a = 17.8277(6)$ ,  $b = 10.3699(4)$ ,  $c = 23.9725(8)$  Å); для структурной характеристики использован монокристалл вольрамата состава  $\text{Ag}_{3.11}\text{Rb}_{8.89}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  (состав определен в процессе структурной расшифровки). Результаты PCA  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  ( $x \approx 0.11$ ) приведены в таблицах 5.9 и 13П, 14П, общий вид структуры иллюстрирует рисунок 5.13.

Уточнение строения  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  по порошковым данным методом Ритвельда с использованием результатов PCA монокристаллов показало хорошее совпадение структурных параметров, полученных в обоих случаях. Экспериментальные, расчетные, разностные и штрихрентгенограммы порошка  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  представлены на рисунке 5.14. Все рефлексы успешно соотнесены, что показывает хорошую фазовую чистоту поликристаллического образца, синтезированного по керамической технологии. Результаты индицирования порошкограммы приведены в таблице 5.10.

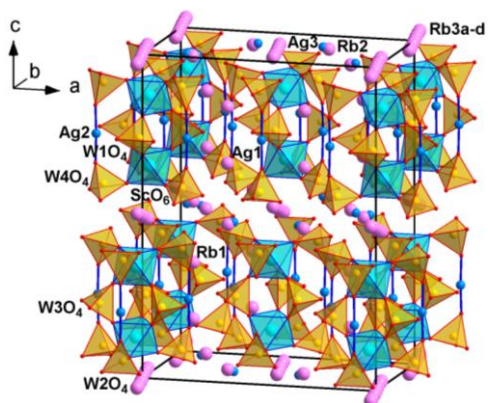
В рассматриваемой структуре атомы W имеют искаженную тетраэдрическую координацию с расстояниями W–O  $1.735(3)$ – $1.801(3)$  Å, близкими обнаруженным

в структурах  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  [136],  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{WO}_4)_8$  [137],  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8$  [138] и других вольфраматах. Атомы Sc обладают типичной октаэдрической координацией с длиной связи 2.081(4)–2.095(4) Å, близкой к обнаруженной для октаэдров  $\text{ScO}_6$  (Sc–O 2.04–2.18 Å) в структурах  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  [136],  $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$  [139]. Атомы Ag (1) и Ag (2) имеют координацию, близкую к линейной с Ag(1)–O(4) 2.134(4) Å (×2), Ag(2)–O(11) 2.174(4) Å (×2) (соответствующие углы O–Ag–O 175.6(3)° и 170.0(2)°).

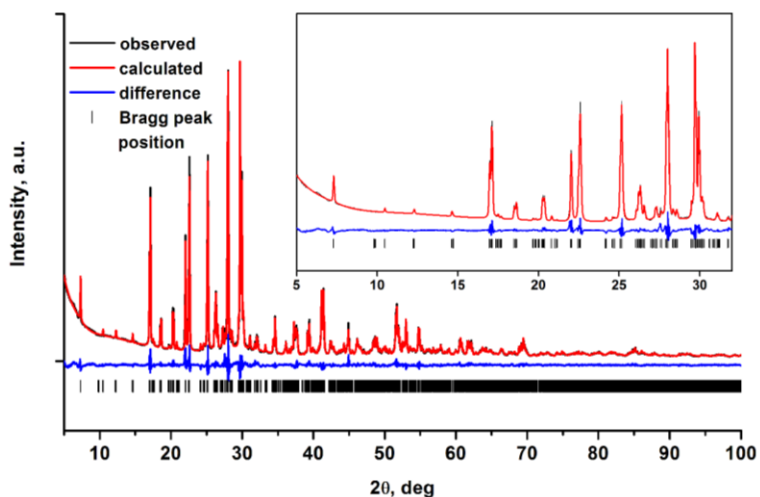
Т а б л и ц а 5.10

**Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры**  
 **$\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  ( $x \approx 0.11$ )**

Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Cmcm</i>
Параметры элементарной ячейки	$a = 17.9269(3)$ Å $b = 10.4520(2)$ Å $c = 24.2260(5)$ Å
Объем ячейки (Å <sup>3</sup> ) / Z	4539.27(15) / 4
$d(\text{выч})$ , г/см <sup>3</sup>	4.998
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	33.844
Размеры кристалла, мм <sup>3</sup>	0.08 × 0.08 × 0.04
Дифрактометр, тип сканирования	Bruker APEX Duo CCD area detector Multi сканирование (SADABS; Bruker, 2012)
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.173, 0.345
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых отражений [ $I > 2\sigma(I)$ ]	44834, 3382, 2979
$R_{\text{int}}$	0.0498
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.696
Количество отражений	2979
Количество переменных	187
Количество ограничений	37
Финальные факторы недостоверности: $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0185
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0331
Экстремумы остаточной электронной плотности, е / Å <sup>3</sup>	1.08 / -1.46



**Рисунок 5.13.** Общий вид структуры  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  ( $x \approx 0.11$ ).



**Рисунок 5.14.** Экспериментальные, расчетные, разностные и штрихрентгенограммы порошка  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ .

Т а б л и ц а 5.10

**Результаты индирования рентгенограммы  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ \***

$2\theta_{\text{эксп.}}, ^\circ$	$I/I_0$	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$h\ k\ l$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}}, ^\circ$
7.297	14	12.10	0 0 2	-0.001
10.460	1	8.451	1 1 1	-0.008
12.209	1L	7.244	1 1 2	+0.013
12.284	2	7.200	2 0 2	-0.001
14.612	2	6.057	0 0 4	+0.010
16.964	26	5.222	0 2 0	-0.007
17.093	46	5.183	3 1 0	-0.003
17.356	1	5.105	0 2 1	-0.006
17.487	2	5.067	3 1 1	-0.007
17.633	1	5.026	1 1 4	-0.006
18.485	6	4.796	0 2 2	-0.004
18.603	8	4.766	3 1 2	+0.001
19.663	1	4.511	2 2 0	-0.007
19.814	1	4.477	4 0 0	-0.004
20.233	11	4.385	0 2 3	-0.002
20.344	11	4.362	3 1 3	-0.001
20.799	2	4.267	1 1 5	+0.001
20.969	1L	4.233	2 2 2	+0.023
22.008	40	4.036	0 0 6	+0.000
22.464	17	3.955	0 2 4	-0.003

22.564	61	3.937	3 1 4	-0.001
24.184	1	3.677	2 0 6	-0.014
24.592	1	3.617	2 2 4	-0.007
24.694	1L	3.602	4 0 4	+0.016
25.056	28	3.551	0 2 5	-0.003
25.147	57	3.538	3 1 5	-0.003
26.047	5	3.418	1 3 0	-0.006
26.194	13	3.399	4 2 0	-0.005
26.304	18	3.385	1 3 1	+0.000
26.435	2	3.369	4 2 1	+0.015
26.542	8	3.356	5 1 1	-0.004
27.093	2	3.289	1 3 2	-0.014
27.223	6	3.273	4 2 2	-0.002
27.305	4	3.264	5 1 2	+0.001
27.575	5	3.232	1 1 7	+0.020
27.914	48	3.194	0 2 6	+0.000
27.999	80	3.184	3 1 6	-0.002
28.332	6	3.148	1 3 3	-0.006
28.435	1	3.136	4 2 3	+0.028
28.549	6	3.124	5 1 3	-0.005
29.484	6	3.027	0 0 8	+0.005
29.673	100	3.008	3 3 0	-0.003
29.778	6	2.998	4 0 6	+0.000
29.906	60	2.985	6 0 0	-0.001
30.000	4	2.976	1 3 4	-0.008
30.120	10	2.965	4 2 4	+0.002
30.206	5	2.956	5 1 4	-0.007
30.586	1	2.921	3 3 2	+0.008
30.818	1L	2.899	6 0 2	+0.005
30.980	1	2.884	0 2 7	+0.001
31.053	4	2.878	3 1 7	+0.004
31.139	1L	2.870	1 1 8	+0.003
31.717	3	2.819	3 3 3	-0.002
32.017	5	2.7932	1 3 5	+0.002
32.144	4	2.7824	4 2 5	-0.003
32.241	1	2.7743	5 1 5	-0.027

33.232	2	2.6938	3 3 4	-0.005
33.438	1	2.6776	6 0 4	+0.002
34.304	5	2.6120	0 4 0	-0.004
34.341	1	2.6093	1 3 6	+0.009
34.448	1	2.6014	4 2 6	+0.017
34.520	2	2.5962	5 1 6	+0.013
34.577	14	2.5920	6 2 0	-0.001
34.745	1	2.5799	1 1 9	+0.022
35.113	1L	2.5537	0 4 2	+0.002
35.781	1L	2.5075	2 4 0	-0.004
35.939	1	2.4968	5 3 0	-0.007
35.974	1	2.4945	2 4 1	+0.001
36.123	5	2.4845	5 3 1	+0.006
36.569	2	2.4553	2 4 2	-0.006
36.740	1L	2.4442	5 3 2	-0.025
36.887	2	2.4348	7 1 2	+0.002
36.935	1	2.4318	1 3 7	+0.002
37.095	1	2.4216	5 1 7	+0.015
37.248	12	2.4120	3 3 6	+0.000
37.441	6	2.4000	6 0 6	+0.000
37.474	3	2.3980	0 4 4	-0.007
37.577	7	2.3917	0 2 9	-0.003
37.644	6	2.3876	3 1 9	-0.006
37.722	4	2.3828	6 2 4	+0.000
37.839	1	2.3757	7 1 3	+0.005
38.464	1	2.3385	1 1 10	-0.001
38.845	1	2.3165	2 4 4	-0.006
39.151	9	2.2991	0 4 5	+0.000
39.394	14	2.2854	6 2 5	+0.003
39.683	1	2.2695	3 3 7	-0.011
39.843	2	2.2607	4 2 8	+0.000
39.904	1	2.2574	5 1 8	+0.000
40.103	2	2.2467	4 4 1	+0.000
40.620	1	2.2192	5 3 5	-0.006
40.777	2	2.2111	7 1 5	-0.003
40.962	2	2.2015	8 0 2	-0.004

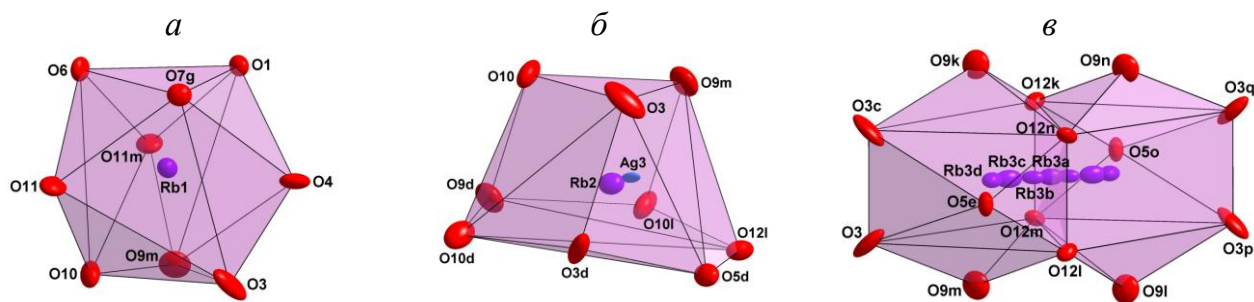
41.055	8	2.1967	0 2 10	-0.002
41.123	23	2.1933	3 1 10	-0.011
41.366	27	2.1809	6 2 6	+0.000
41.522	2	2.1731	4 4 3	+0.000
42.225	1	2.1385	1 1 11	+0.000
42.323	5	2.1338	3 3 8	+0.001
42.404	2	2.1299	2 4 6	-0.002
42.500	4	2.1253	6 0 8	-0.002
42.729	3	2.1145	1 3 9	+0.004
42.820	1	2.1102	4 2 9	+0.009
42.897	1L	2.1066	5 1 9	-0.011
43.034	1	2.1002	8 0 4	+0.004
43.372	1	2.0846	0 4 7	+0.000
43.572	1	2.0755	1 5 0	-0.005
43.737	1L	2.0680	1 5 1	-0.002
43.870	1	2.0621	7 3 0	-0.003
44.031	1	2.0549	7 3 1	+0.003
44.117	1L	2.0511	8 2 1	+0.011
44.248	4	2.0453	4 4 5	+0.001
44.654	2	2.0277	8 2 2	-0.029
44.726	3	2.0246	5 3 7	-0.004
44.891	13	2.0175	0 0 12	-0.006
45.359	1L	1.9978	7 3 3	-0.005
45.457	1	1.9937	8 2 3	-0.012
45.841	1L	1.9779	2 2 11	-0.012
45.972	3	1.9726	3 5 0	+0.002
46.029	1	1.9703	5 1 10	+0.004
46.133	5	1.9661	6 4 0	+0.003
46.205	1	1.9632	1 5 4	-0.008
46.311	1	1.9589	8 0 6	+0.026
46.397	2	1.9555	9 1 0	+0.009
46.475	1	1.9524	7 3 4	+0.009
46.565	1	1.9488	8 2 4	+0.008
46.609	2	1.9471	3 5 2	+0.007
46.771	1	1.9407	6 4 2	+0.005
47.009	1	1.9314	2 4 8	+0.010

47.042	1	1.9302	9 1 2	+0.001
47.285	1	1.9208	7 1 8	+0.000
47.413	1	1.9159	3 5 3	-0.005
47.616	1	1.9082	1 5 5	+0.010
47.911	1	1.8972	7 3 5	-0.005
48.005	1L	1.8937	8 2 5	-0.011
48.105	1	1.8900	4 4 7	+0.003
48.213	1	1.8860	3 3 10	-0.008
48.310	3	1.8824	0 2 12	+0.004
48.368	4	1.8803	3 1 12	-0.001
48.502	4	1.8754	3 5 4	+0.000
48.656	6	1.8698	6 4 4	+0.002
48.753	1	1.8663	6 2 9	-0.008
48.915	6	1.8605	9 1 4	+0.002
49.194	1	1.8506	1 3 11	-0.004
49.325	1	1.8460	5 1 11	+0.002
49.682	2	1.8336	8 2 6	+0.006
49.772	1	1.8305	5 3 9	+0.006
49.902	2	1.8260	3 5 5	-0.021
50.030	2	1.8217	6 4 5	+0.003
50.284	1	1.8131	9 1 5	+0.003
50.676	2	1.7999	8 0 8	-0.003
51.115	1	1.7855	5 5 2	+0.004
51.302	1	1.7794	1 5 7	-0.013
51.409	3	1.7760	0 4 10	+0.006
51.525	15	1.7723	3 5 6	+0.004
51.611	7	1.7695	6 2 10	+0.003
51.674	13	1.7675	6 4 6	+0.004
51.826	1	1.7627	5 5 3	+0.034
51.923	12	1.7596	9 1 6	+0.003
52.129	3	1.7531	3 1 13	+0.009
52.500	5	1.7416	0 6 0	+0.004
52.611	1	1.7382	1 3 12	+0.016
52.697	2	1.7356	4 2 12	+0.012
52.760	1	1.7337	5 1 12	-0.002

\* $a = 17.9125(6)$ ,  $b = 10.4491(4)$ ,  $c = 24.2131(9)$  Å;  $F(30) = 107.3$  (0.0058; 48)

Аналогичные длины связей ( $\text{Ag}-\text{O}$  2.07–2.22 Å) для гантелей  $\text{AgO}_2$  найдены также в структурах  $\text{AgFeO}_2$  [140],  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  [141],  $\text{Ag}_4\text{SiO}_4$  [142]. В случае вольфрамов ранее линейная координация серебра была обнаружена лишь в структуре  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$  [143] с  $\text{Ag}^{\text{II}}-\text{O}$  2.20 Å. Атомы  $\text{Rb}(1)$  и  $\text{Rb}(2)$  находятся в 9-кратном окружении с координационными многогранниками в виде искаженной треугольной призмы (рис. 5.15, *а*) и треугольного купола (рис. 5.15, *б*) с объединенным интервалом расстояния  $\text{Rb}-\text{O}$  2.800(4)–3.432(4) Å. Эти длины связей находятся в диапазоне расстояний  $\text{Rb}-\text{O}$  2.667–3.839 Å (в среднем 3.079 Å). Атом  $\text{Ag}(3)$ , частично замещающий  $\text{Rb}(2)$ , находится внутри своего координационного многогранника (расстояние  $\text{Ag}(3)-\text{Rb}(2)$  составляет 0.47(3) Å), смещен в сторону грани  $\text{O}3-\text{O}5\text{d}-\text{O}12\text{l}-\text{O}9\text{m}$  (рис. 5.15, *б*) и имеет КЧ = 7 (искаженная одношапочная тригональная призма с  $\text{Ag}(3)-\text{O}$  2.57(4)–3.11(4) Å).

Наиболее интересной особенностью структуры является статистическое распределение рубидия по позициям  $\text{Rb}(3\text{a})-\text{Rb}(3\text{d})$  с образованием почти линейной цепочки из семи атомов рубидия, центрированных по положению  $\text{Rb}(3\text{a})$  и приблизительно вытянутых вдоль оси  $b$  (рис. 5.15, *в*). Ближайшие



**Рисунок 5.15.** Координационные полиэдры атомов рубидия в структуре  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ :

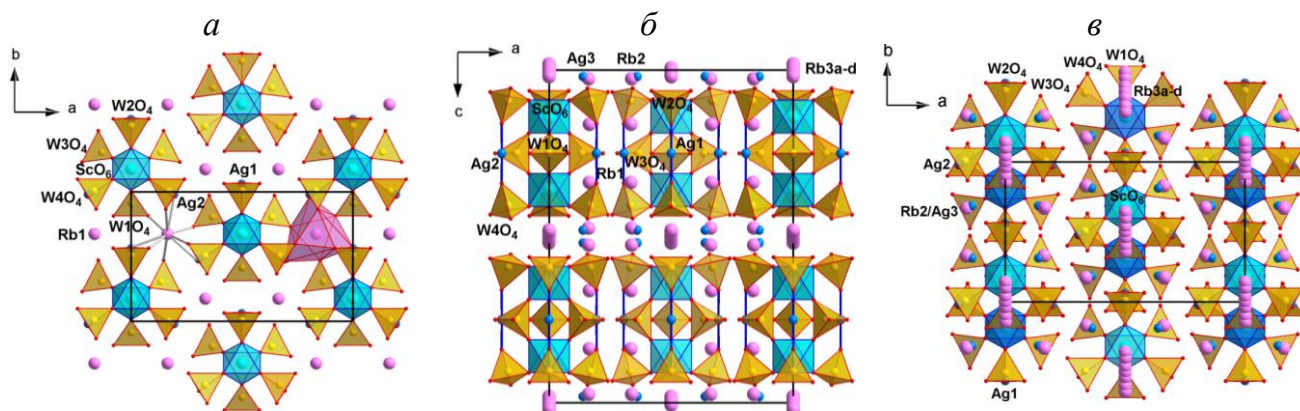
- (*а*) многогранник  $\text{Rb}(1)$ ; (*б*) многогранник  $\text{Rb}(2)$  с близким положением  $\text{Ag}(3)$ ; (*в*) два многогранника с включенными позициями  $\text{Rb}(3\text{a}-3\text{d})$ .<sup>4</sup>

последовательные межатомные расстояния в ряду  $\text{Rb}(3\text{a})-\text{Rb}(3\text{d})-\text{Rb}(3\text{c})-\text{Rb}(3\text{d})$  равны 0.47(2), 0.64(2) и 0.46(2) Å. Эти позиции рубидия характеризуются нерегулярным кислородным окружением с общим интервалом расстояний  $\text{Rb}-\text{O}$

<sup>4</sup> Коды симметрии: (а)  $1-x, y, 3/2-z$ ; (б)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (с)  $1-x, y, z$ ; (д)  $x, -y, 1-z$ ; (е)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (ф)  $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (г)  $1/2-x, y-1/2, 3/2-z$ ; (х)  $1/2+x, y-1/2, z$ ; (и)  $x, y, 3/2-z$ ; (к)  $-x, y, z$ ; (л)  $1/2+x, 1/2+y, z$ ; (м)  $1/2-x, 1/2-y, 1-z$ ; (н)  $1/2-x, 1/2+y, z$ ; (о)  $x+1/2, 1/2-y, 1-z$ ; (п)  $x, 1+y, z$ ; (р)  $x, 1-y, 1-z$ ; (к)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

2.841(3)–3.66(2) Å и КЧ = 8, 8, 7 и 9 для Rb(3a), Rb(3d), Rb(3c) и Rb(3d), соответственно.

Характерной деталью указанного соединения, формирующего новый структурный тип, являются «вертушки»  $[M_2(XO_4)_9]$  ( $M$  – октаэдрический катион,  $XO_4$  – тетраэдрический оксоанион) [144]. В данной структуре каждая «вертушка» состоит из октаэдра  $ScO_6$ , связанного вершинами с шестью окружающими тетраэдрами  $WO_4$  (рис. 5.16, а). Две «вертушки»  $[Sc(WO_4)_6]^{9-}$  соединяются вместе посредством трех мостиковых тетраэдров  $WO_4$  с образованием дискретных димеров  $[Sc_2(WO_4)_9]^{12-}$  с противоположными концевыми тетраэдрами  $WO_4$ , соединенными  $Ag(1)O_2$  и  $Ag(2)O_2$  гантелями (рис. 5.16, б). Группы  $\{Ag_3[Sc_2(WO_4)_9]\}^{9-}$  вместе с катионами Rb(1) упакованы подобно глазериту, образуя псевдогексагональные слои, параллельные плоскости (001) (рис. 5.16, а, б). Слои складываются со смещением вдоль оси  $b$  (рис. 5.16, в) и связаны между собой межслоевыми катионами Rb(2), Rb(3a–3d) и Ag(3) (рис. 5.16, б).



**Рисунок 5.16.** Структура  $Ag_{3+x}Rb_{9-x}Sc_2(WO_4)_9$ :

- (а) глазеритоподобный слой октаэдров  $ScO_6$ , тетраэдров  $MoO_4$  и многогранников Rb(1), проекция на плоскость (001);  
 (б) проекция на плоскость (010); (в) проекция на плоскость (001).

Структура  $Ag_{3+x}Rb_{9-x}Sc_2(WO_4)_9$ , построенная на основе многослойного расположения димеров  $[Sc_2(WO_4)_9]^{12-}$ , вместе с наличием катионных вакансий в близких межслоевых позициях Rb(3a–3d), благоприятна для двумерной катионной проводимости при повышенных температурах благодаря широким прямоугольным граням координационных полиэдров Rb(2) и Rb(3a–3d).

Построение и анализ карт сумм валентных усилий (СВУ)<sup>5</sup>, рассчитанных для ионов серебра и рубидия в структуре  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ , показали, что при относительно низких значениях СВУ  $\geq 1.37$  проводимость ионов рубидия становится преимущественно двумерной, причем транспорт осуществляется в плоскости  $ab$  и обеспечивается всеми позициями рубидия (табл. 5.11, рис. 5.17, 5.18).

Трехмерная проводимость, обеспечиваемая ионами  $\text{Ag}(3)$  за счет транспортных путей  $\text{Rb}^+$ , возможна при СВУ  $\geq 1.29$ . Позиции  $\text{Ag}(1)$  и  $\text{Ag}(2)$  могут быть вовлечены в трехмерную проводимость при СВУ  $\geq 1.40$  и  $1.54$ , соответственно.

Т а б л и ц а 5.11

Результаты анализа карт СВУ пробных ионов в структуре  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$

Пробный ион	Порог СВУ	Связность (проводимость)
$\text{Rb}^+$	1.00–1.36	0D («острова» вокруг всех позиций рубидия)
	$\geq 1.37$	2D (сеть в плоскости $ab$ , включая все позиции $\text{Rb}$ )
$\text{Ag}^+$	1.00–1.09	0D («острова»)
	1.10–1.28	2D (сеть в плоскости $ab$ , проходящая через позиции $\text{Ag}(3)$ )
	$\geq 1.29$	3D (трехмерная проводимость, обеспечиваемая ионами $\text{Ag}(3)$ за счет транспортных путей $\text{Rb}^+$ )
	$\geq 1.40$	Вовлечение ионов $\text{Ag}(1)$ в трехмерную проводимость
	$\geq 1.54$	Вовлечение ионов $\text{Ag}(1)$ и $\text{Ag}(2)$ в трехмерную проводимость

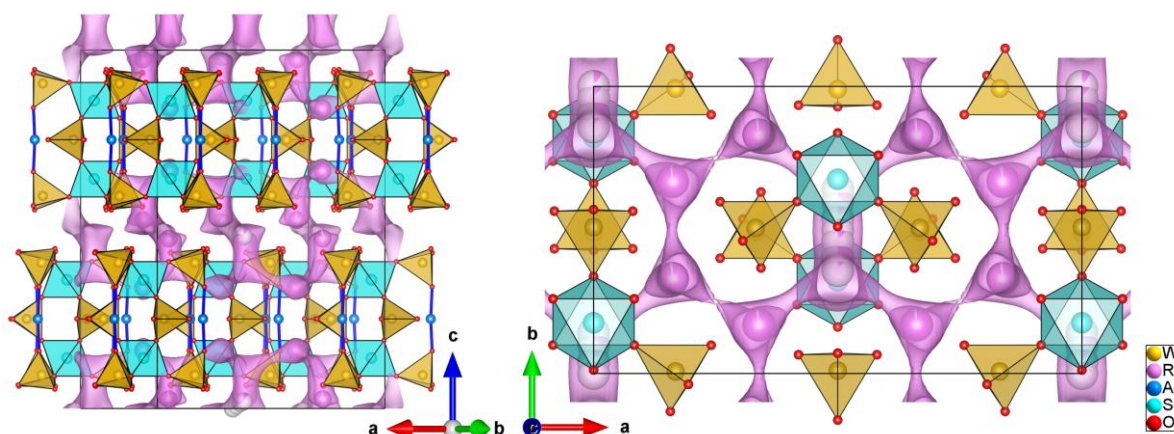
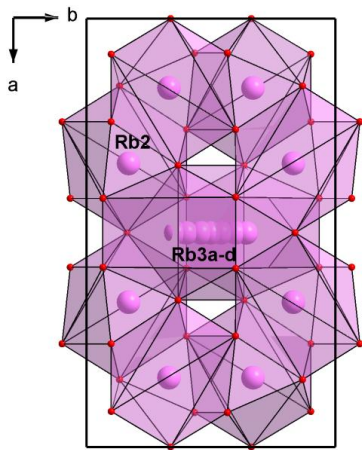


Рисунок 5.17. Карты СВУ для ионов  $\text{Rb}^+$  в структуре  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  с изоповерхностями (розовые) при СВУ = 1.37.

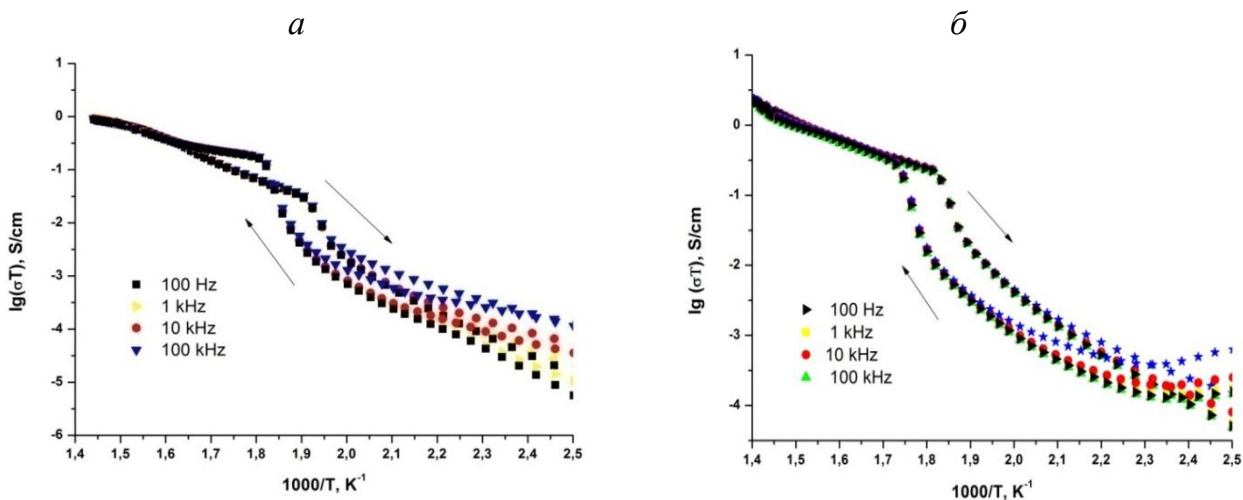
<sup>5</sup> Построение и анализ карт суммы валентных усилий [145, 146] выполнены н.с. ИНХ им. А.В. Николаева (г. Новосибирск) к.х.н. Юдиным В.Н. (программы расчета 3DBVSMAPPER [147], программа визуализации VESTA [148]).



**Рисунок 5.18.** Основной фрагмент вероятной транспортной сети ионов  $Rb^+$  в структуре  $Ag_{3+x}Rb_{9-x}Sc_2(WO_4)_9$ .

Из этого следует, что несмотря на низкую заселенность позиции  $Ag(3)$ , ионы серебра, ее занимающие, могли бы вносить в общую проводимость больший вклад, чем серебро, локализованное в позициях  $Ag(1)$  и  $Ag(2)$ . Однако подвижность серебра будет в значительной мере блокирована присутствием крупных ионов рубидия, осуществляющих движение по тем же транспортным путям. Таким образом, особенности структуры рассматриваемого соединения позволяют ожидать проводимости, осуществляемой преимущественно за счет ионов рубидия (хотя некоторое участие  $Ag^+$  в ионном транспорте также нельзя исключить).

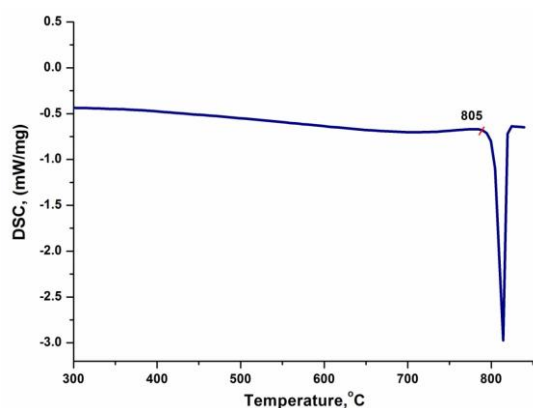
Изучены ионопроводящие свойства  $Ag_3Rb_9Sc_2(\mathcal{E}O_4)_9$  ( $\mathcal{E} = Mo, W$ ). На температурных зависимостях проводимости (рис. 5.19) видно, что соединения претерпевают обратимые фазовые превращения первого рода при 540 (Mo) и 570 К (W). После фазового перехода проводимость соединений достигает значений для  $Ag_3Rb_9Sc_2(MoO_4)_9 - 1.1 \cdot 10^{-3}$  См/см (670 К),  $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9 - 1.8 \cdot 10^{-3}$  См/см (690 К) при  $E_a = 0.3$  эВ.



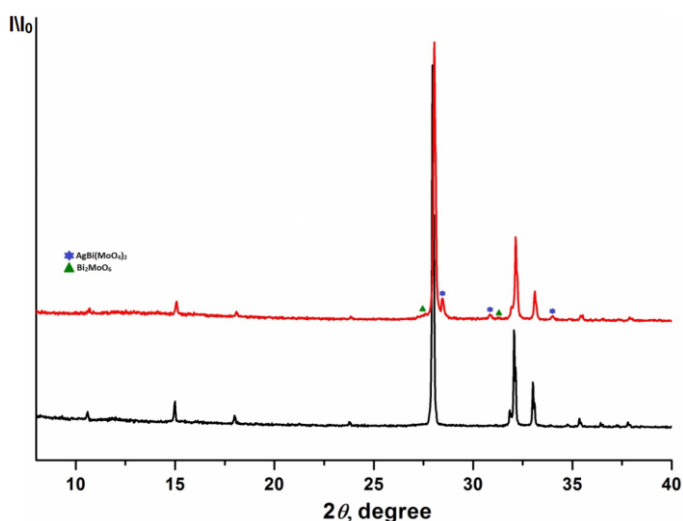
**Рисунок 5.19.** Температурная зависимость проводимости  $Ag_3Rb_9Sc_2(MoO_4)_9$  (а),  $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$  (б).

## 5.6 Двойной полимолибдат $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ [149]

Монокристаллы нового двойного полимолибдата  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  (состав первоначально определен в процессе расшифровки структуры) получены в результате кристаллизационного опыта по выращиванию  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  (раздел 5.2). В поликристаллическом состоянии соединение синтезировано по керамической технологии из стехиометрической смеси  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  (450–620°C, 100 ч), либо из нитрата серебра и соответствующих оксидов. В последнем случае отжиг начинался при более низких температурах. В том и другом случае формирование  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  проходило через стадию образования двойного молибдата  $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$ .  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  плавится при 805°C инконгруэнтно, в охлажденном плаве, наряду с исходным сложным полимолибдатом рентгенографически фиксируется присутствие  $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (рис. 5.20, 5.21).



**Рисунок 5.20.** Термограмма  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ .



**Рисунок 5.21.** Рентгенограммы:  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  —; охлажденного плава  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  —.

Данные РСА монокристаллов  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  приведены в таблице. 5.12, координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в Приложении (табл. 15П и 16П).

Структура  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  расшифрована в рамках тетрагональной пр. гр.  $P4/nnc$  ( $a = 11.8438(3)$ ,  $c = 5.4237(2)$  Å,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0142$ ). Установлено, что атомы Мо координированы тетраэдрически, а атомы серебра и висмута статистически заселяют координационные полиэдры с КЧ = 8 (квадратная

антипризма и искаженный куб соответственно), причем в первом полиэдре имеется одна кристаллографическая позиция (Bi,Ag)1, а во втором – две близко расположенные – Bi2 и Ag2 (Bi2–Ag2 0.114(6) Å).

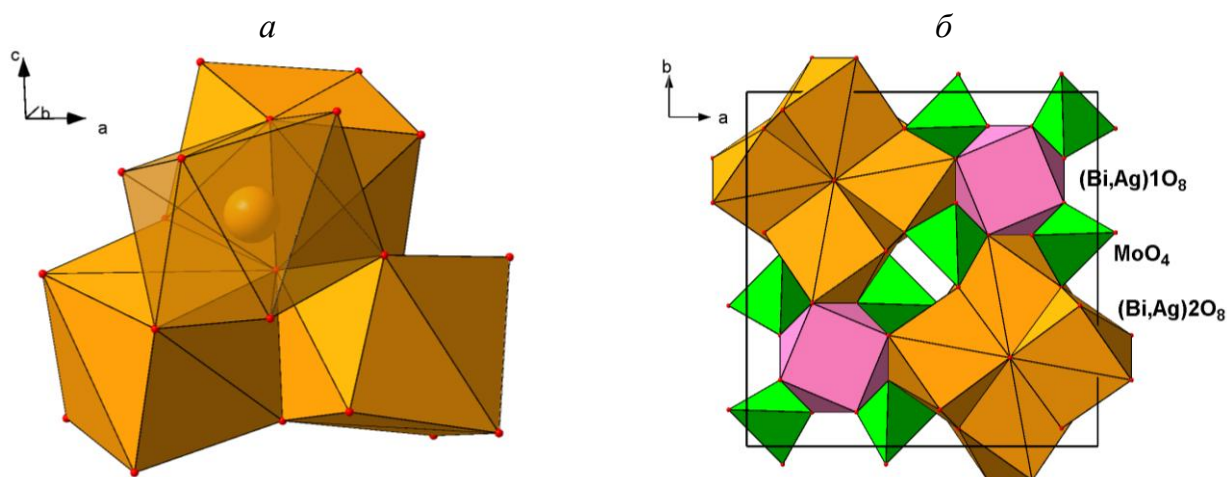
Т а б л и ц а 5.12

**Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$**

Формула	$\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$
Формульный вес (г/моль)	3129.99
Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4/nnc$
Параметры элементарной ячейки	$a = 11.8438(3) \text{ \AA}$ $c = 5.4237(2) \text{ \AA}$
$V (\text{Å}^3); Z$	760.81(5) / 1
$d(\text{выч}), \text{г/см}^3$	6.831
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.05 \times 0.05 \times 0.04$
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	45.484
Пределы углов отражения $\theta$ , град	4.864 – 61.092
Индексы Миллера	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16,$ $-7 \leq l \leq 5$
Собраные / независимые отражения	7101 / 587 [Rint = 0.0327, Rsigma = 0.0146]
Количество переменных / ограничений	41 / 1
Добротность подгонки (GOF) $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.088
Коэффициент экстинкции	0.00250(9)
Финальные факторы недостоверности: $R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$ $wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$ $R(F)$ для всех отражений $wR(F^2)$ для всех отражений	0.0142 0.0340 0.0188 0.0358
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{Å}^3$	0.62 / -0.67

Кроме атомов кислорода, связанных с молибденом, имеется дополнительный атом кислорода, окруженный по тетраэдру четырьмя связанными по ребрам искаженными кубами  $(\text{Bi,Ag})_2\text{O}_8$  (рис. 5.22, *a*), образующими как бы фрагмент структуры флюорита  $\text{CaF}_2$ . Не исключено, что пропорции атомов Ag и Bi в позициях (Bi,Ag)1 и (Bi,Ag)2 могут изменяться вместе с заселенностью

положения дополнительного атома кислорода, откуда вытекает возможное отклонение состава соединения от стехиометрического:  $\text{Ag}_{3+x}\text{Bi}_{5-x}(\text{MoO}_4)_8\text{O}_{2-x}$ . Кластеры из кубов  $(\text{Bi,Ag})_2\text{O}_8$  соединяются в структуре по общим ребрам с  $(\text{Bi,Ag})_1\text{O}_8$ -антипризмами и  $\text{MoO}_4$ -тетраэдрами в трехмерный каркас (рис. 5.22, б). Межатомные расстояния:  $\text{Mo}-\text{O}$  1.768(2)–1.775(2) Å;  $(\text{Bi,Ag})_1-\text{O}$  2.446(2) × 8 Å;  $\text{Bi}_2-\text{O}$  2.266(1)–2.800(2) Å,  $\text{Ag}_2-\text{O}$  2.359(5)–2.708(5) Å.



**Рисунок 5.22.** Структура  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ :

- а) кластер из четырех искаженных кубов  $(\text{Bi, Ag})_1\text{O}_8$ ;  
 б) проекция структуры на плоскость (001).

Получить серебросодержащие полимолибдаты аналогичного состава с другими близкими по размерам  $\text{Bi}^{3+}$  катионами РЗЭ ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) не удалось. На рентгенограммах образцов в качестве основной фазы фиксировались линии  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ). При более высоких температурах (800–950°C) наряду с указанными двойными молибдатами обнаружено значительное количество  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ .

Попытки получения  $\text{Ag}_3\text{R}_7\text{W}_8\text{O}_{36}$  ( $\text{R} = \text{Bi, La, Nd}$ ) также не увенчались успехом: в отожженных смесях идентифицировались  $\text{AgBi}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{AgLn}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ),  $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

К настоящему времени тройные молибдаты одно- и трехвалентных элементов достаточно хорошо изучены и представляют собой обширную группу сложнооксидных фаз (лит. обзор). Большая часть опубликованных по этим объектам работ посвящена исследованию фазообразования в системах  $M'_2\text{MoO}_4\text{--}M''_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ , где  $M'$ ,  $M''$  – щелочной металл, и характеристике существующих в них соединений. В последние годы появились работы, направленные на поиск тройных вольфраматов, однако они затрагивали только системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}Ln_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}Rb_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}$ ).

Настоящее исследование направлено на расширение класса тройных молибдатов и вольфраматов за счет серебросодержащих фаз с щелочными и трехвалентными металлами. Близость ионных радиусов  $\text{Na}^+$  (1.02 Å) и  $\text{Ag}^+$  (1.15 Å) давала основание ожидать существование таких соединений, поскольку натриевых фаз подобного типа к тому времени было известно уже более 15, а специфика кристаллохимии катионов  $\text{Ag}^+$  – ожидать формирование структур, способствующих повышенной ионной проводимости.

Для достижения поставленной цели методом «пересекающихся разрезов» изучено фазообразование в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл), а также исследована возможность образования тройных вольфраматов – формульных аналогов тройных молибдатов. При этом использованы как литературные, так и полученные в рамках настоящего исследования данные по двойным системам, ограняющим рассматриваемые концентрационные треугольники.

Поскольку корректное изучение сложных систем невозможно без наличия надежных данных по элементам огранения, все системы  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ), сведения о которых практически отсутствовали, изучались нами рентгенографически в полном концентрационном диапазоне.

В результате получено пять фаз:  $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$  ( $x = 0\text{--}0.4$ ) ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\sim\text{AgKM}\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$  ( $x = 0\text{--}0.10$ ),  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ , пополнивших семейство двойных молибдатов и вольфраматов одно-одновалентных элементов

и позволивших получить в ходе дальнейшего изучения тройных солевых систем новую серию тройных молибдатов и вольфраматов.

Для трех выявленных и синтезированных молибдатов –  $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  – выращены монокристаллы и методом РСА решены структуры. Методом Ритвельда уточнено строение серебро-калиевого вольфрамата (табл. 6.1).

Т а б л и ц а 6.1

**Кристаллоструктурные данные изученных сложных серебросодержащих молибдатов и вольфраматов**

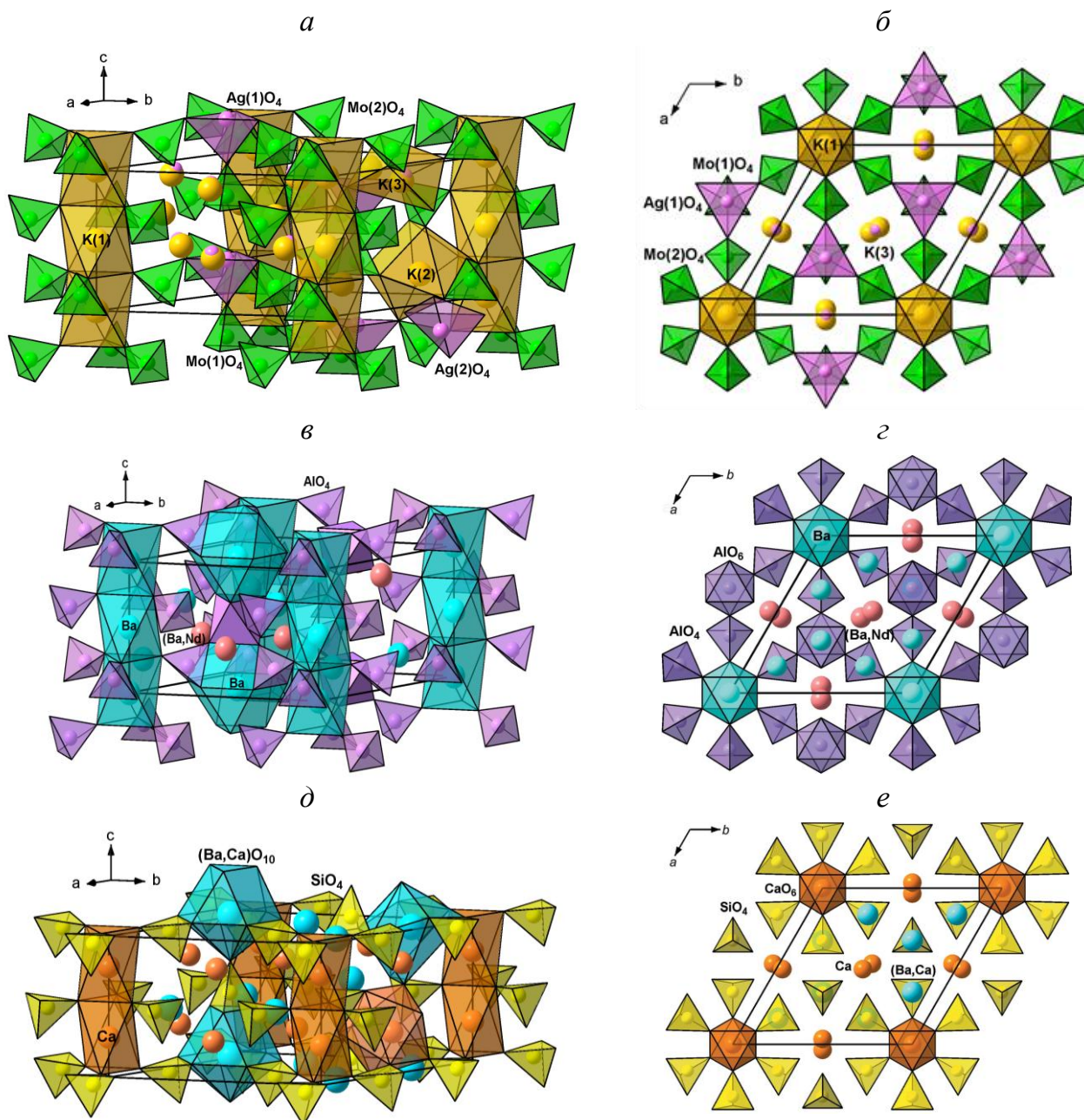
Соединение	Пр. гр., Z	Параметры решетки	R
$\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{MoO}_4)_4$ ( $x = 0.32$ ) <sup>*</sup>	$P6_3mc$ , 2	$a = 12.4188(2)$ , $c = 7.4338(2)$ Å	0.018
$\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{WO}_4)_4$ ( $x = 0$ ) <sup>**</sup>	$P6_3mc$ , 2	$a = 12.4912(5)$ , $c = 7.4526(3)$ Å	0.040
$\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ ( $x = 0.19$ ) <sup>*</sup>	$P\bar{3}m1$ , 1	$a = 6.1541(2)$ , $c = 7.9267(5)$ Å	0.026
$\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ <sup>*</sup>	$P\bar{3}$ , 1	$a = 5.9718(5)$ , $c = 7.6451(3)$ Å	0.015
$\text{Ag}_{1+3x}\text{Rb}_2\text{In}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$ ( $x = 0.004$ ) <sup>*</sup>	$R\bar{3}c$ , 12	$a = 10.3982(9)$ , $c = 38.858(4)$ Å	0.023
$\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ <sup>**</sup>	$R32$ , 3	$a = 10.4547(14)$ , $c = 35.7667(6)$ Å	0.042
$\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ , ( $x \approx 0.11$ ) <sup>*</sup>	$Cmcm$ , 4	$a = 17.9269(3)$ , $b = 10.4520(2)$ , $c = 24.2260(5)$ Å	0.019
$\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ <sup>*</sup>	$P4/nnc$ , 1	$a = 11.8438(3)$ , $c = 5.4237(2)$ Å	0.014

<sup>\*</sup> РСА монокристаллов; <sup>\*\*</sup> Уточнение структуры по Ритвельду

Установлено, что структуры  $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) формируют новый структурный тип. Характерной деталью этих структур является фрагмент, состоящий из октаэдра  $\text{K}(1)\text{O}_6$  и шести  $\text{Mo}$ - или  $\text{WO}_4$  тетраэдров, соединяющихся между собой вершинами. В свою очередь, октаэдры  $\text{K}(1)\text{O}_6$  соединяются гранями между собой в колонки, располагающиеся вдоль оси  $c$ . Эти колонки связаны друг с другом через тетраэдры  $\text{Ag}1\text{O}_4$  и многогранники  $\text{K}2$  и  $\text{K}3$  /  $\text{Ag}2$  с образованием полярных стержней (рис. 6.1,  $a, b$ ).

Несмотря на то, что рассматриваемые соединения кристаллизуются в новом структурном типе, нельзя не отметить их связь со строением некоторых других групп сложнооксидных соединений. В частности, аналогичное расположение колонок из октаэдров  $\text{BaO}_6$ , связанных с тетраэдрами  $\text{AlO}_4$ , ранее было найдено в алюминате бария-неодима состава  $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  (рис. 6.1,  $в, г$ ) [150] и многих других изоструктурных ему соединениях. Сходное расположение катионов

наблюдается и в структуре  $\text{CaBaSiO}_4$  (рис. 6.1,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) [151], правда, в этом случае родство более удаленное: тетраэдры  $\text{SiO}_4$  имеют другую ориентацию.



**Рисунок 6.1.** Кристаллические структуры

$\text{Ag}_{1.31}\text{K}_{6.69}(\text{MoO}_4)_4$ : общий вид ( $a$ ), проекция на плоскость (001) ( $b$ );  
 $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  (пр. гр.  $P63mc$ ,  $a = 11.5696(11)$ ,  $c = 6.9662(15)$  Å,  $Z = 2$ ):  
 общий вид ( $c$ ), проекция на плоскость (001) ( $d$ ) [150];  
 $\text{CaBaSiO}_4$  (пр. гр.  $P6_3mc$ ,  $a = 11.0189(8)$ ,  $c = 7.0164(5)$  Å,  $Z = 8$ ):  
 общий вид ( $e$ ), проекция на плоскость (001) ( $f$ ) [151].

Прослеживается значительное родство рассмотренных выше структур  $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{CaBaSiO}_4$  со структурами высокотемпературной формы  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [152] и глазерита  $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$  [153],

параметры элементарных ячеек которых связаны с таковыми для двух последних фаз простым соотношением  $a = 2a_0$ ,  $c = c_0$  ( $a_0$  и  $c_0$  относятся к родительским структурам). Отметим, что к структурному типу глазерита принадлежит и полученный в настоящей работе двойной молибдат серебра-рубидия (раздел 4.2).

Необходимо упомянуть и о сходстве в строении двойных молибдатов  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  (последний кристаллизуется в пр. гр.  $P\bar{3}$  и изоструктурен  $\text{Ag}_2\text{BaMn}(\text{VO}_4)_2$  [126]). Основу структуры  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  составляют глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и октаэдров  $\text{AgO}_6$ , объединенных между собой посредством тетраэдров  $\text{AgO}_4$  в трехмерный каркас, в пустотах которого размещаются двенадцатикоординированные ионы  $\text{Cs}^+$  (раздел 4.3). В этом случае, как и в структуре  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$ , необычной чертой окружения атома серебра в  $\text{AgO}_4$ -тетраэдре является расположение почти в центре кислородной грани (рис. 6.2).



**Рисунок 6.2.** Фрагмент кристаллических структур  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$  (а);  $\text{Ag}_{1.31}\text{K}_{6.69}(\text{MoO}_4)_4$  (б).

Кроме того, установлено, что  $\text{AgK}_7(\text{ЭO}_4)_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) претерпевают ацентрические-центросимметричные фазовые превращения первого порядка (с. 65). Возможно, их высокотемпературные модификации имеют более тесную связь с семейством в/т- $\text{K}_2\text{SO}_4$  – глазерит.

Изучение твердофазного взаимодействия в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $M_2\text{MoO}_4$ – $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл) позволило выявить новые тройные молибдаты (табл. 6.2), как изоформульные и, по данным порошковой рентгенографии, близкие по структуре к аналогичным натриевым фазам,

так и не имеющие стехиометрических и структурных аналогов среди известных тройных молибдатов и вольфраматов щелочных и трехвалентных металлов.

При изучении лантаноидсодержащих систем в качестве реперных выбраны системы с участием молибдатов лантана, неодима, диспрозия, иттербия и/или лютеция. Это дало возможность учесть практически все стехиометрическое и структурное многообразие двойных молибдатов, существующих на сторонах  $Ag_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  и  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  концентрационных треугольников  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ), проследить за изменением характера фазовых равновесий в тройных солевых системах рассматриваемого типа по ряду РЗЭ и выявить новые соединения. Если на рентгенограммах образцов какой-либо из указанных систем фиксировалось появление рефлексов новой фазы, возможность ее формирования исследовалась и в других системах с близкими по размеру лантаноидами. Установлено, что во всех модельных калиевых системах, а также рубидиевых и цезиевых системах с крупными лантаноидами тройные соединения не образуются. Это же относится и к системам  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb$ ), общий вид субсолидусных фазовых диаграмм которых достаточно прост, а направление триангулирующих разрезов аналогично. Отличия обусловлены лишь различиями в стехиометрии и количестве промежуточных фаз на ограняющей стороне  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4$  (1:3 в случае  $M = Rb$  и 1:7,  $\sim 1:1$  при  $M = K$ ) (рис. 3.2). Практически идентичен (в области  $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-RbR(MoO_4)_2-AgR(MoO_4)_2$ ) и характер фазовых равновесий в системах  $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Bi, La, Nd$ ), определяемый квазибинарными разрезами  $AgRb_3(MoO_4)_2-Rb_5R(MoO_4)_4$ ,  $Rb_5R(MoO_4)_4-Ag_2MoO_4$  и  $Rb_5R(MoO_4)_4-AgR(MoO_4)_2$  (рис. 3.2, 3.3). Это же относится и к системам  $Ag_2MoO_4-K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ , вид субсолидусных фазовых диаграмм которых в области  $Ag_2MoO_4-K_2MoO_4-KLn(MoO_4)_2-AgLn(MoO_4)_2$  не претерпевает трансформаций по всему ряду РЗЭ. Различия в характере фазовых равновесий в области, ограниченной квазибинарным разрезом  $MR(MoO_4)_2-AgR(MoO_4)_2$  и  $R_2(MoO_4)_3$ , связаны с существованием в системах  $Ag_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  и  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  с легкими лантаноидами фазы

Таблица 6.2

Результаты исследования фазообразования в системах  
 $M'_2\text{MoO}_4\text{-}M''_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M' = \text{Na, Ag}; M'' = \text{Rb, Cs}; R = \text{Bi, Ln, In, Sc, Fe, Cr, Ga, Al}$ )

NaRb [3, 4]		NaCs [2]									ФАЗА	AgCs						AgRb						
In	Sc	Bi	La-Er	Tm	Yb	Lu	In	Sc	Fe	Cr, Ga, Al		Bi	La, Nd, Tm	Yb, Lu	In	Sc	Fe, Cr, Ga Al	Bi	Eu-Lu	In	Sc	Fe	Cr, Ga, Al	
		*		[checkered]							I	[green]									*			
[red]		*		*	[red]	[red]	[red]				II			[red]	[red]						[red]			
	[magenta]			[magenta]	*	[magenta]		[magenta]			III					**						[purple]	[purple]	
[orange]	[gold]						*				IV				[orange]									
							[orange]				V											[cyan]		
[darkblue]	[darkblue]						*	*	*		VI													
											VII										[checkered]			

Поля изоструктурных соединений окрашены одним цветом.

Поля, закрашенные белым – образование тройных молибдатов не наблюдается.

I –  $M'M''_2R(\text{MoO}_4)_3$ ; II –  $M'_{13-3x}M''_{11}R_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ; III –  $M'_5M''_7R_2(\text{MoO}_4)_9$ ; IV –  $M'_3M''_3R_2(\text{MoO}_4)_6$ ;

V –  $M'_3M''_9R_2(\text{MoO}_4)_9$ ; VI –  $M'_{25}M''_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$ , стр. тип *аллюодит*; VII – фаза не локализована

\* – соединения, для которых получены кристаллы и по монокристалльным данным методом РСА определена структура.

\*\* – соединения, для которых структура уточнена по Ритвельду.

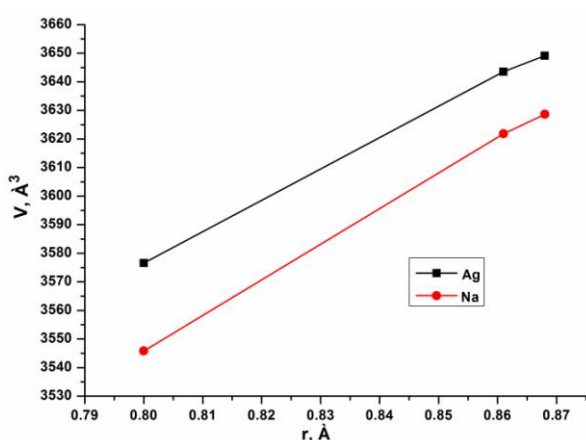
$MLn_5(\text{MoO}_4)_8$  с несоразмерно модулированной шеелитоподобной структурой, обладающей широкой областью гомогенности, а также заметной ее растворимостью в шеелитоподобных  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Это приводит к формированию обширных полей шеелитоподобных твердых растворов и появлению дополнительного разреза (в калиевых системах – дополнительных разрезов). Поскольку определение точных границ одно-, двух- и трехфазных областей в таком случае очень затруднено, данные, полученные по области  $MLn(\text{MoO}_4)_2\text{--AgLn}(\text{MoO}_4)_2\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb}$ ;  $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ), в настоящей работе не приводятся.

Лишь начиная с рубидиевых систем, где в качестве трехвалентного элемента выступают  $\text{Ln} = \text{Eu--Lu}$ , в области, богатой молибдатом серебра, нами выявлена новая фаза, но попытки определить ее состав, подобрать структурный прототип или вырастить пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы пока не увенчались успехом.

Являются фазообразующими и системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$ ): в них обнаружены тройные молибдаты, аналогичные фазам  $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{Ln}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{Tm, Yb, Lu}$ ,  $x = 1.8\text{--}2$ ) [2]. Подобные соединения выявлены нами также в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Rb, Cs}$ ). Как видно (табл. 6.2), область существования этой фазы несколько сужается в цезий-серебряных системах (по сравнению с аналогичными цезий-натриевыми системами) и включает только соединения с Yb, Lu и In: ни с висмутом, ни с тулием подобные фазы не образуются.  $M'_{13-3x}\text{Rb}_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  получены в системах обоих видов. Скорость формирования  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  незначительно повышается при переходе от Ln к In, термическая устойчивость растет в том же направлении (с. 73).

Порошкограммы  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $R = \text{Yb, Lu, In}$ ) удовлетворительно индицируются в предположении изоструктурности натрий-цезиевым формульным аналогам (гексагональная сингония, пр. гр.  $R\bar{6}_3/mcm$ ). С уменьшением размера трехзарядного катиона параметры элементарных ячеек  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  падают (раздел 5.1). Объемы серебросодержащих

молибдатов больше, чем аналогичных натриевых солей (рис. 6.3), что согласуется с большим размером иона  $\text{Ag}^+$ . Структура рассматриваемой серии тройных молибдатов, в которой часть позиций натрия (серебра) заселена не полностью, предполагает наличие области гомогенности, что подтверждено экспериментально. Ее протяженность незначительна как для натрий-, так и для серебрясодержащих цезиевых фаз, практически не меняется по ряду РЗЭ ( $x = 1.8\text{--}2.0$ ) и несколько сужается у индиевых соединений ( $x = 1.85(\text{Ag}), 1.9(\text{Na})\text{--}2.0$ ). В случае молибдата серебра-рубидия-индия однофазный препарат получен только для состава  $\text{Ag}_7\text{Rb}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $x = 2$ ).



**Рисунок 6.3.** Зависимость объемов элементарных ячеек  $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$  ( $x = 2$ ) от размера трехзарядного катиона.

Несмотря на общее подобие рентгенограмм цезиевых и рубидиевой фаз, проиндицировать порошкограмму последней в рамках пр. гр.  $R\bar{6}_3/mc2$  не удалось, т.ч. для структурной характеристики этого соединения желательно наличие монокристаллов.

Кроме того, в рубидий и цезий-серебрясодержащих системах с участием молибдата индия образуется еще по одному

тройному молибдату:  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  – изоструктурный низкотемпературной форме кристаллографически неохарактеризованного натриевого аналога и  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  – родоначальник нового структурного типа.

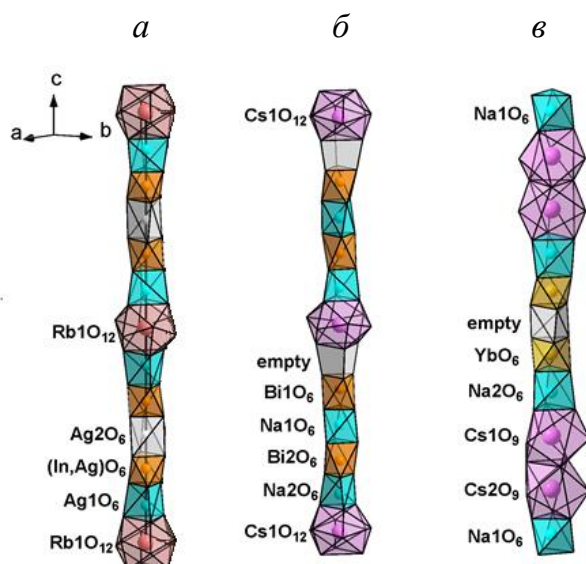
$\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  продолжает серию ромбоэдрических каркасных тройных молибдатов с  $a \approx 9\text{--}10$  Å и большими параметрами  $c$ . В частности, подобным строением обладают  $\text{Na}_{0.625}\text{Zn}_{0.625}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$  [154] типа NASICON,  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  [28],  $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$  [155],  $\text{K}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  [156],  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  [29] и изоструктурные им соединения. В этих структурах имеются параллельные тригональные стержни катион-кислородных координационных полиэдров, связанных с окружающими их  $\text{MoO}_4$  тетраэдрами,

где заполненные многогранники имеют общие грани друг с другом или со слегка скрученными пустыми тригональными призмами. Таким образом, эти кристаллические структуры могут быть представлены в виде наборов многогранных стержней вокруг тройных осей, соединенных через общие кислородные вершины с мостиковыми тетраэдрами  $\text{MoO}_4$  с образованием открытых трехмерных каркасов из октаэдров  $\text{MO}_6$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . Внутрикаркасное пространство может быть пустым или занятым крупными катионами, находящимися в общих положениях.

Структура  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  наиболее близка структуре  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  [29] с аналогичными четырехчленными стержнями чередующихся октаэдров  $\text{ViO}_6$  и тригональных призм  $\text{NaO}_6$  (рис. 6.4, б). Если принять во внимание пустые призмы (обозначены как  $\square\text{O}_6(p)$ ), то многогранные стержни в  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  можно представить как  $\dots\text{Cs}(1)\text{O}_{12}-\square\text{O}_6(p)-\text{Bi}(1)\text{O}_6-\text{Na}(1)\text{O}_6(p)-\text{Bi}(2)\text{O}_6-\text{Na}(2)\text{O}_6(p)-\text{Cs}(1)\text{O}_{12}\dots$ , в то время как в  $\text{Ag}_{1+3x}\text{Rb}_2\text{In}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$  имеем  $\dots\text{Rb}(1)\text{O}_{12}-\text{Ag}(1)\text{O}_6(p)-(\text{In},\text{Ag})\text{O}_6(p)-\text{Ag}(2)\text{O}_6(p)-(\text{In},\text{Ag})\text{O}_6-\text{Ag}(1)\text{O}_6(p)-\text{Rb}(1)\text{O}_{12}\dots$  (рис. 6.4, а, б). Таким образом, многогранный стержень в структуре  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  формально содержит фрагменты трех призм, чередующихся с двумя октаэдрами, и, следовательно, аналогичен фрагменту стержня в структуре  $\text{Ag}_{1+3x}\text{Rb}_2\text{In}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$ . Полученный нами тройной молибдат  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  является моноклинным производным (вероятная пр. гр.  $Cc$ ,  $Z = 8$ ) натриевого аналога. Преобразование осей по матрице  $\begin{matrix} 0.5 & 0.5 & 0 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \end{matrix}$  дает псевдоромбоэдрическую ячейку для  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ , сопоставимую с ячейкой  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  (раздел 5.2). Отметим, что в отличие от  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  тройные молибдаты  $M\text{Cs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Na}, \text{Ag}$ ) обладают нецентросимметричным строением, о чем свидетельствуют и данные РСА (в случае натриевой соли), и результаты исследования методом ГВГ. По-видимому, различие в строении обусловлено как присутствием более крупных катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в  $M\text{Cs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Na}, \text{Ag}$ ), так и спецификой электронной структуры висмута (наличием у него неподеленной электронной пары).

Рисунок 6.4 наглядно демонстрирует определенную общность описанных выше структур  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  со структурой тройных молибдатов, принадлежащих к СТ  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  [2, 28].

Изоформульные последним фазам  $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) формируют еще одну группу серебросодержащих тройных соединений одно-трехвалентных металлов с тетраэдрическими оксоанионами и получены нами в серебросодержащих молибдатных системах с цезием (рубидием) и скандием, а также с рубидием и железом (табл. 6.2). Кроме того, такой состав реализуется в системе с участием вольфрамов серебра, рубидия, скандия. В отличие от натриевых фаз, подобные серебросодержащие тройные молибдаты



**Рисунок 6.4.** Многогранные стержни в структурах  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$  (а),  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  (б) [29] и  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  (в) [28].

в рамках данной модели, что позволяет предполагать наличие некоторых структурных искажений, приводящих к понижению симметрии.

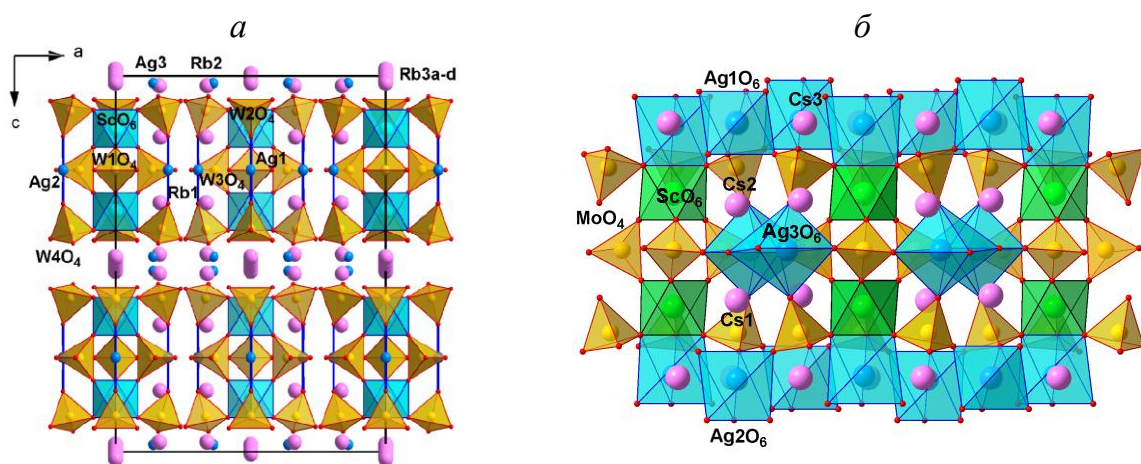
Наряду с упомянутыми выше фазами  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$  в системах  $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--Rb}_2\text{ЭO}_4\text{--Sc}_2(\text{ЭO}_4)_3$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) выявлены соединения состава  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ , не имеющие стехиометрических и структурных аналогов среди известных тройных молибдатов и вольфрамов одно-, одно-, трехвалентных элементов. Кристаллы этих соединений получены раствор-расплавной кристаллизацией

с лантаноидами не образуются. Уточнение структур  $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$  по порошковым данным методом Ритвельда, используя в качестве исходных параметров координаты базисных атомов соответствующего натрийсодержащего молибдата, привело к успеху лишь в случае  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  (табл. 6.1). На рентгенограммах остальных образцов фиксировались слабые ( $I/I_0 \leq 2$ ) рефлексы, не индицируемые

в условиях спонтанного зародышеобразования. По монокристалльным данным определены параметры элементарной ячейки молибдата ( $a = 17.8277(6)$ ,  $b = 10.3699(4)$ ,  $c = 23.9725(8)$  Å); структурная характеристика осуществлена на примере вольфрамата (кристалл состава  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ ,  $x \approx 0.11$ ).

Исследование тройного вольфрамата  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) показало, что это соединение формирует новый структурный тип. В основе структуры лежат оригинальные кластеры  $\{\text{Ag}_3[\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9]\}^{9-}$ , состоящие из двух «вертушек»  $[\text{Sc}(\text{WO}_4)_6]_9$ , соединенных гантелями  $\text{AgO}_2$ . Указанные кластеры вместе с некоторыми катионами  $\text{Rb}^+$  формируют псевдогексагональные глазеритоподобные слои, параллельные плоскости (001) и связанные между собой неупорядоченными межслоевыми катионами рубидия, частично замещенные ионами серебра (раздел 5.5).

Прослеживается определенная связь между рассматриваемой структурой и уже упоминавшиеся выше структурами тройных молибдатов  $M_5\text{Cs}_7R_2(\text{MoO}_4)_9$  ( $M = \text{Na}$ ,  $R = \text{Tm-Lu}$ ,  $\text{Sc}$ ;  $M = \text{Ag}$ ,  $R = \text{Sc}$ ), содержащих похожие гексагональные слои димеров  $[\text{R}_2(\text{ЭO}_4)_9]$  (рис. 6.5).



**Рисунок 6.5.** Слои димеров  $[\text{R}_2(\text{ЭO}_4)_9]$  в структурах  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  (а),  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  (б).

Существование еще одного тройного молибдата зафиксировано в области, богатой молибдатом калия, системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ , но определить состав этой фазы и хотя бы первично ее характеризовать на данном этапе нам не удалось.

Наряду с новыми двойными и тройными серебросодержащими молибдатами и вольфраматами нами в процессе выполнения исследования выявлен новый сложный полимолибдат серебра-висмута состава  $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$ . Первоначально это соединение было получено в монокристаллическом состоянии (как побочный продукт при кристаллизации  $AgCs_2Bi(MoO_4)_3$ ), а потом синтезировано и по керамической технологии. Согласно результатам РСА,  $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр.  $P4/nnc$  (табл. 6.1) и формирует новый структурный тип. Характерной особенностью структуры этого соединения является статистическое заселение атомами серебра и висмута координационных полиэдров с КЧ = 8 (квадратная антипризма и искаженный куб соответственно).

Отметим, что  $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$  не попадает в субсолидусную область системы  $Ag_2MoO_4-Cs_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3$ .

Попытки получения аналогичных соединений с соразмерными висмуту лантаноидами или подобных вольфрамовых фаз оказались безуспешными. Тем не менее, расширение данного структурного типа, по-видимому, возможно за счет осуществления соответствующих изо- и гетеровалентных замещений.

Всего в результате проведенных исследований выявлено сложных молибдатов – 26, вольфрамов – 3; 18 из них получено в поли- (8 – в том числе и моно) кристаллическом состоянии. Как и в случае аналогичных натриевых систем наибольшее количество серебросодержащих тройных молибдатов (вольфрамов) формируют индий и скандий. Нами выявлен и получен только один серебросодержащий тройной молибдат, в состав которого входит трехвалентный элемент, по размеру меньший скандия –  $Ag_5Rb_7Fe_2(MoO_4)_9$ , структурно родственный изоформульным натриевым и серебросодержащим молибдатам с другими трехвалентными элементами  $M'_5M''_7R_2(MoO_4)_9$  ( $M'M''R = NaRbSc; NaCsR$  ( $R = Tm, Yb, Lu, Sc$ );  $AgRbSc; AgCsSc$ ). И хотя триангуляция систем  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Fe, Cr, Ga, Al$ ) не проведена из за наличия обширных неквазитройных полей, обусловленных сложным характером фазовых равновесий на элементах ограничения, изучение их методом «пересекающихся разрезов», дополненного установлением фазового

состава большого числа образцов, не лежащих в точках пересечения разрезов, позволяет с высокой степенью надежности говорить об отсутствии в них в условиях эксперимента иных соединений, кроме указанного выше. Аналогичный результат получен ранее [2] и при изучении систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Al}$ ), в которых также установлено существование только одного тройного молибдата, правда другого состава и иной структурной организации –  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  типа аллюодита [32].

Подчеркнем, что за исключением  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  все полученные серебросодержащие тройные молибдаты и вольфраматы имеют стехиометрических натриевых аналогов и, как правило, изоструктурны им или проявляют значительное структурное родство. В то же время аллюодитоподобные тройные соли, широко представленные как в молибдатных, так и в вольфраматных натриевых системах и обладающие высокими ионопроводящими характеристиками, в серебряных системах не образуются.

Отметим, что ни в одном случае не получены структурные аналоги соединений, формирующиеся в литийсодержащих системах одно- и трехвалентных металлов.

Полученные и изученные в настоящей работе соединения плавятся инконгруэнтно, большинство из них имеют сложные составы и каркасное строение.

Как показано выше, отличительной особенностью структур многих из них является разупорядочение и расщепление позиций однозарядных катионов. В частности, расщепление позиции  $\text{K}/\text{Ag}$  обнаружено в структуре  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$ . Единственный известный пример замещения ионов  $\text{K}^+$  в молибдатах ионами  $\text{Ag}^+$  ранее описан только для тройного молибдата  $\text{AgKCu}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  [157], изоструктурного  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$  [158]. В случае других сложнооксидных фаз смешанные ( $\text{K}, \text{Ag}$ )-позиции найдены в структуре  $\text{Ag}_x\text{K}_{1-x}\text{TiO}(\text{PO}_4)$  [159].

Расщепление позиций  $\text{Rb}/\text{Ag}$  в вольфраматах и молибдатах выявлено впервые. Оно обнаружено в структурах  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ ,

( $x \approx 0.11$ ). Отметим, что разупорядочение и расщепление позиций крупных щелочных катионов встречается нечасто. В частности, ранее оно было обнаружено в рубидийсодержащих дефектных пироклорах  $\text{RbNb}_2\text{O}_5\text{F}$  [160],  $\text{RbAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  [161], сегнетоэлектрических и ионопроводящих  $\text{RbTiOAsO}_4$  [162] и  $\text{RbSbOGeO}_4$  типа  $\text{KTiOPO}_4$  [163] и некоторых других соединениях. Как правило, подобное разупорядочение и расщепление позиций ионов щелочных металлов рассматриваются как способность структуры к потенциальной ионной проводимости и/или сегнетоэлектричеству [164]. Действительно, некоторые рубидийсодержащие дефектные пироклоры и многие представители семейства  $\text{KTiOPO}_4$  представляют собой яркие примеры фаз, обладающих этими свойствами [163, 165, 166].

Результаты изучения электрофизических свойств синтезированных нами тройных молибдатов и вольфраматов подтверждают выводы, сделанные на основании анализа структуры о возможности проявления большинством из них повышенной ионной проводимости (табл. 6.3).

Т а б л и ц а 6.3

**Температуры фазовых переходов и электрофизические характеристики некоторых полученных соединений**

Соединение	$T_{\text{ф.п.}}$ , К	$\sigma$ , См см <sup>-1</sup> (при $T$ , К)	$E_a$ , эВ
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Lu}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	593	$4.5 \cdot 10^{-3}$ (653)	0.7
$\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$	535	$1.1 \cdot 10^{-2}$ (720)	0.4
$\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$	603	$6.6 \cdot 10^{-4}$ (658)	0.3
$\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$	673	$1.1 \cdot 10^{-2}$ (733)	0.7
$\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$	643	$6.1 \cdot 10^{-3}$ (703)	0.7
$\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$	673	$1.4 \cdot 10^{-3}$ (733)	0.6
$\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$	540	$1.1 \cdot 10^{-3}$ (670)	0.3
$\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$	570	$1.8 \cdot 10^{-3}$ (690)	0.3

Установлено наличие фазовых переходов, которые, исходя из существования температурных гистерезисов, можно интерпретировать как размытые фазовые переходы первого рода. После переходов значения проводимости достигают, как правило, величин  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см при  $E_a = 0.7$ – $0.3$  эВ.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  (поскольку  $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  пока структурно не охарактеризован, обсуждать пути ионного транспорта в этом соединении преждевременно). Довольно высокая подвижность катионов  $\text{Ag}^+$  в соединении  $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  обусловлена, очевидно, относительной легкостью их выхода при повышенных температурах из тригональных призм  $\text{AgO}_6$  через четырехугольные грани и возможностью передвижения во внутриклеточном пространстве тройного молибдата.

Многослойное расположение димеров  $[\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9]^{12-}$  и наличие катионных вакансий в близких межслоевых позициях  $\text{Rb}(3a-3d)$  в структуре  $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  благоприятны для двумерной катионной проводимости при повышенных температурах. Этот вывод подтвержден расчетными картами сумм валентных усилий (раздел 5.5). Поскольку подвижность серебра будет в значительной мере блокирована присутствием крупных ионов рубидия, осуществляющих движение по тем же транспортным путям, особенности структуры рассматриваемого соединения позволяют ожидать проводимости, осуществляемой преимущественно за счет ионов рубидия (хотя некоторое участие  $\text{Ag}^+$  в ионном транспорте также нельзя исключать). Экспериментально установленные значения проводимости  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  при температуре выше суперионного фазового перехода (табл. 6.3) существенно превышают характеристики трехмерного переноса рубидия в пироклороподобном  $\text{Rb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Te}_{1.5})\text{O}_6$  ( $\sigma = 8.63 \cdot 10^{-6}$  См/см при 773 К,  $E_a = 1.17$  эВ) [165] и сравнимы с таковым в сегнетоэлектрическом пироклоре  $\text{RbNbWO}_6$  ( $\sigma = 1.0 \cdot 10^{-3}$  См/см при 500 К) [166–170] и кристобалитоподобном  $\text{Rb}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\sigma = 3 \cdot 10^{-3}$  См/см при 573 К и  $1.4 \cdot 10^{-2}$  См·см<sup>-1</sup> при 973 К) [171].

В рамках данной работы системы  $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--M}_2\text{WO}_4\text{--R}_2(\text{WO}_4)_3$  в полном концентрационном диапазоне не изучались. Как правило, исследовалось 6–12 образцов; при этом основное внимание уделялось установлению фазового состава отоженных препаратов – стехиометрических аналогов тройных

молибдатов одно-, одно- и трехвалентных элементов. Изучение ограничили образцами систем с висмутом, лантаноидами (Dy, Yb), индием, скандием и железом, поскольку образование тройных серебро- и натрийсодержащих молибдатов с крупными редкоземельными элементами, хромом, галлием и алюминием не обнаружено. Единственная вольфраматная система, в которой зафиксировано образование искомым соединений –  $Ag_2WO_4-Rb_2WO_4-Sc_2(WO_4)_3$ . В ней получены описанные выше тройные вольфраматы составов  $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$  и  $Ag_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$ .

Известно, что вольфраматные системы, как правило, характеризуются меньшим количеством промежуточных фаз, чем системы молибдатные, что обусловлено, по-видимому, меньшей склонностью вольфрама (VI) (по сравнению с молибденом) к тетраэдрической координации. Отметим, что в то время как количество простых молибдатов и вольфраматов различается незначительно, число двойных вольфраматов уже почти вдвое меньше количества двойных молибдатов. И хотя изучение нами вольфраматных систем  $Ag_2WO_4-M_2WO_4-R_2(WO_4)_3$  нельзя, естественно, считать завершенным и, возможно, в дальнейшем в них будут обнаружены и другие тройные соединения, тот факт, что тройных вольфраматов существенно меньше, чем тройных молибдатов, формирующихся в аналогичных системах  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ , сомнений не вызывает. Таким образом, результаты наших исследований подтверждают наличие тенденции увеличения количественного разрыва молибдатов и вольфраматов по мере усложнения состава соединений.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые рентгенографически исследованы системы  $Ag_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ). Установлено существование пяти новых фаз:  $Ag_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$  ( $x = 0\text{--}0.4$ ) ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ),  $\sim Ag\text{KMoO}_4$ ,  $Ag_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$  ( $x = 0\text{--}0.10$ ),  $Ag_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ , пополнивших семейство двойных молибдатов и вольфраматов одно-одновалентных элементов.
2. Впервые изучены системы  $Ag_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $R$  – трехвалентный металл) и построены субсолидусные фазовые диаграммы тринадцати из них; выявлено образование 21 тройного молибдата, в однофазном поликристаллическом состоянии получено 11 соединений. Изучена возможность образования тройных вольфраматов – формульных аналогов тройных молибдатов и получено два новых соединения.
3. Получены пригодные для структурного анализа монокристаллы сложных молибдатов и вольфраматов составов  $Ag_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ ,  $Ag_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.32$ ),  $Ag_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$  ( $x = 0.19$ ),  $Ag_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $Ag_{1+3x}\text{Rb}_2\text{In}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $x = 0.004$ )  $Ag_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  ( $x \approx 0.11$ ) и определено строение этих фаз – представителей шести структурных типов (четыре – новые). Методом Ритвельда по порошковым данным уточнено строение  $Ag_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$  и  $Ag\text{K}_7(\text{WO}_4)_4$ .
4. Разработаны режимы твердофазного синтеза выявленных соединений, определены термические и кристаллографические характеристики большинства из них.
5. Показано, что особенности строения большинства синтезированных тройных молибдатов и вольфраматов способствуют проявлению ими повышенной катионной проводимости, что экспериментально подтверждено в результате изучения электрофизических свойств представителей всех структурных типов. Установлено наличие размытых фазовых переходов первого рода, после

которых значения проводимости достигают, как правило, величин  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см при  $E_a = 0.7$ – $0.3$  эВ.

6. На основе анализа структуры, подтвержденного расчетами карт СВУ, показана возможность двумерной рубидий-ионной проводимости в  $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Экспериментально установлено, что проводимость этих фаз сравнима с характеристиками трехмерного транспорта ионов рубидия в  $\text{RbNbWO}_6$  типа дефектного пироклора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. – Улан-Удэ, 2008. – 446 с.
2. Савина А.А. Синтез, строение и свойства новых соединений в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R$  – трехвалентный металл): дис. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2013. – 169 с.
3. Фазообразование в системах  $\text{Na}_2\text{ЭO}_4\text{--Rb}_2\text{ЭO}_4\text{--In}_2(\text{ЭO}_4)_3$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ) / С.В. Асылова, А.А. Савина, Е.П. Белых, Т.С. Спиридонова, Е.Г. Хайкина // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. III Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 58–59.
4. Поиск, синтез и строение новых фаз в системах  $\text{Na}_2\text{ЭO}_4\text{--Rb}_2\text{ЭO}_4\text{--Sc}_2(\text{ЭO}_4)_3$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ) / Е.П. Белых, А.А. Савина, С.Ф. Солодовников, С.В. Асылова, З.А. Солодовникова, Т.С. Спиридонова, Е.Г. Хайкина // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. III Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 24–26.
5. Фазовые равновесия в тройных солевых системах  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  / Т.С. Спиридонова, О.М. Басович, Ю.М. Кадырова, Е.Г. Хайкина // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием. – Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2011. – С. 50–51.
6. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1976. – Vol. 32. – P. 721–753.
7. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – Т. 1. – СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 616 с.
8. Local order of Ag in  $\text{AgI--Ag}_2\text{MoO}_4$  glasses: an EXAFS study / P. Ghigna, M. Di Muri, P. Mustarelli, C. Tomasi, A. Magistris // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136–137. – P. 479–481.

9. Grins, J. Ionic conductivity in monophasic  $\text{Ag}_{2x}\text{Na}_{2(1-x)}\text{ZnSiO}_4$  materials with  $0 \leq x \leq 1$  / J. Grins, T. Hörlin, G. Vaivars // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 89. – P. 1–4.
10. Toda, K. Synthesis and ionic conductivity of new layered perovskite compound,  $\text{Ag}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  / K. Toda, J. Watanabe, M. Sato // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 90. – P. 15–19.
11. Trapping phosphate anions inside the  $[\text{Ag}_4\text{I}]^{3+}$  framework: Structure, bonding, and properties of  $\text{Ag}_4\text{I}(\text{PO}_4)$  / O.S. Oleneva, M.A. Kirsanova, T.A. Shestimerova, N.S. Abramchuk, A.V. Shevelkov // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol. 181. – P. 37–44.
12. Silver based batteries for high power applications / S.J. Russell, A.P. Karpinski, J.R. Serenyi, J.P. Murphy // *J. Power Sources*. – 2000. – Vol. 91 – P. 77–82.
13. Couturier, J.C. Cristallochimie et conductivite ionique des solutions solides  $\text{AgTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Ag}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  avec  $M^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Fe}$  / J.C. Couturier, J. Angenault, M. Quarton // *Mater. Res. Bull.* – 1991. – Vol. 26. – P. 1009–1017.
14. Пинус, И.Ю. Синтез и свойства фосфатов  $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON, модифицированных  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  / И.Ю. Пинус, Т.О. Бок, А.Б. Ярославцев // *Неорган. материалы* – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 473–478.
15. Хальбаева К.М. Двойные и тройные молибдаты висмута и одновалентных металлов: дис. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2001. – 181 с.
16. Басович О.М. Новые фазы в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag}, \text{Tl}$ ) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ): дис. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2006. – 191 с.
17. Szillat, H. Synthese und Kristallstruktur von  $\text{KCuHoMo}_4\text{O}_{16}$  / H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum // *Z. Naturforsch.* – 1994. – Vol. 49. – P. 350–354.
18. Müller-Buschbaum, Hk. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von  $\text{KCuGd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  und  $\text{KCuTb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  / Hk. Müller-Buschbaum, St. Gallinat // *Z. Naturforsch.* – 1995. – Vol. 50. – P. 1794–1798.
19. Кадырова Ю.М. Фазообразование, синтез и строение новых соединений в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M$  – щелочной

- металл;  $R = \text{In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al}$ ): дис. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2010. – 148 с.
20. Спектрально-люминесцентные свойства  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  / В.Г. Яковлев, В.В. Михайлин, А.Ю. Романенко, А.В. Заушицын, О.М. Басович, Е.Г. Хайкина // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2010. – № 5. – С. 56–59.
  21. Xie, A.A. Potential red-emitting phosphors scheelite-like triple molybdates  $\text{LiKGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  for white light emitting diode applications / A. Xie, X.M. Yuan, F.X. Wang // Sci. China Tech. Sci. – 2011. – Vol. 54. – P. 70–75.
  22. Фазообразование в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и кристаллическая структура  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  / С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, Ю.М. Кадырова, Е.Г. Хайкина, О.М. Басович // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «Байкальский материаловедческий форум». 9–13 июля 2012 г., г. Улан-Удэ. – Ч. 2. – Улан-Удэ, 2012. – С. 141–142.
  23. Phase formation in the  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$  system and crystal structures of new compounds  $\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  / К.М. Khal'baeva, E.G. Khaikina, Y.M. Kadyrova, O.M. Basovich, S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 187. – P. 276–281.
  24. Новый тройной молибдат  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  / К.М. Хальбаева, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, Ю.М. Кадырова, З.А. Солодовникова // Вестник Бурятского университета. Химия. Физика. – 2009. – Вып. 3. – С. 106–111.
  25. Phase formation in the  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  system and crystal structure of a novel triple molybdate  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  / К.М. Khal'baeva, E.G. Khaikina, Y.M. Kadyrova, O.M. Basovich, S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova // J. Solid State Chem. – 2013. – Vol. 203. – P. 227–231.
  26. Кристаллическое строение  $\text{Rb}_3\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_6$  / А.И. Турсына, В.А. Ефремов, Ю.М. Гасанов, В.К. Трунов // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, №. 3. – С. 625–629.
  27. Гасанов Ю.М. Синтез и строение двойных солей щелочных и редкоземельных элементов с тетраэдрическими анионами состава

- $\text{Me}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_3$  и  $\text{Me}_5\text{M}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_4$ : дис. ... канд. хим. наук. – М., 1990. – 166 с.
28. Фазообразование в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $\text{Cs}_7\text{Na}_5\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  / О.М. Басович, А.А. Ускова, С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, Е.Г. Хайкина // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2011. – Вып. 3. – С. 24–29.
29. Synthesis, structural and spectroscopic properties of a centrictriple molybdate  $\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$  / A.A. Savina, V.V. Atuchin, S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, A.S. Krylov, E.A. Maximovskiy, M.S. Molokeev, A.S. Oreshonkov, A.M. Pugachev, E.G. Khaikina // J. Solid State Chem. – 2015. – Vol. 225. – P. 53–58.
30. Кристаллическое строение тройных молибдатов  $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Na}_9\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$  / С.Ф. Солодовников, А.А. Ускова, О.М. Басович, З.А. Солодовникова, Е.Г. Хайкина // Матер. докл. VI школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона». – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2011. – С. 117–118.
31. New alluaudite-related triple molybdates  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $R = \text{Sc}, \text{In}$ ): Synthesis, crystal structures and properties / A.A. Savina, E.G. Khaikina, S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, D.A. Belov, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak // New J. Chem. – 2017. – Vol. 41, № 13. – P. 5450–5457.
32. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  / A.A. Savina, S.F. Solodovnikov, D.A. Belov, О.М. Basovich, Z.A. Solodovnikova, K.V. Pokholok, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina // J. Solid State Chem. – 2014. – Vol. 220. – P. 217–220.
33. Савина, А.А. Аллюодитоподобные молибдаты и вольфраматы щелочных и трехвалентных металлов как основа для создания новых твердых электролитов / А.А. Савина, С.Ф. Солодовников // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. III Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 13–15.

34. Moore, P.B. Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals // Amer. Miner. – 1971. – Vol. 56, № 11–12. – P. 1955–1975.
35. Поиск, синтез, строение и свойства тройных вольфраматов / Е.Г. Хайкина, С.Ф. Солодовников, А.А. Савина, И.Ю. Котова, Т.С. Спиридонова, Ю.М. Кадырова, З.А. Солодовникова, Е.С. Золотова // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9–15 июля 2018 г. (г. Улан-Удэ, с. Горячинск). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – Ч. 2. – С. 150–151.
36. Кристаллохимия и ионная проводимость алюодитоподобных молибдатов и вольфраматов / С.Ф. Солодовников, А.А. Савина, В.Н. Юдин, О.А. Гуляева, З.А. Солодовникова, Е.С. Золотова, Е.Г. Хайкина, С.Ю. Стефанович // Матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9–15 июля 2018 г. (г. Улан-Удэ, с. Горячинск). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – Ч. 1. – С. 114–115.
37. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Н. Молибден и вольфрам. – М.: Наука, 1968. – 218 с.
38. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
39. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4 / Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1988. – 348 с.
40. JCPDS PDF-2 Data Base, Cards ## 00-008-0473, 00-034-0061, 00-029-1021, 01-074-0545, 00-024-0958, 01-073-2342, 00-024-0276, 00-024-0297, 01-074-1791, 00-049-0337, 01-072-2078, 01-089-4691, 01-070-1396, 01-084-1652, 01-078-1654, 01-083-1701, 01-070-1382, 00-053-0216, 00-019-0829, 01-082-2068.
41. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 256 с.
42. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Изд-во Московского ун-та, 2006. – 399 с.

43. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 296 с.
44. Вильке Н.Т. Методы выращивания кристаллов. – Л.: Недра, 1968. – 423 с.
45. Smith, G. S.  $F_N$ : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing / G.S. Smith, R.L. Snyder // J. Appl. Crystallogr. – 1979. – Vol. 12. – P. 60–65.
46. Sheldrick J.M. SHELX, Program system for crystal structure determination. Cambridge, England: Univ. Cambridge, 1976.
47. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peak for structure refinement / H.M. Rietveld // Acta Crystallogr. – 1967. – Vol. 22. – P. 151.
48. Larson A. C., von Dreele R. B. (1994). LANSCE (MS-H805). Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA.
49. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petricek, M. Dusek, L.Z. Palatinus // Z. Kristallogr. – 2014 – Vol. 229 – P. 345–352.
50. Synthesis, crystal structures and properties of the new compounds  $K_{7-x}Ag_{1+x}(XO_4)_4$  ( $X = Mo, W$ ) / T.S. Spiridonova, S.F. Solodovnikov, A.A. Savina, Z.A. Solodovnikova, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak, I.V. Korolkov, E.G. Khaikina // Acta Crystallogr. – 2017. – Vol. C73. – P. 1071–1077.
51. Новые соединения состава  $AgK_7(\text{Э}O_4)_4$  ( $\text{Э} = Mo, W$ ) / Т.С. Спиридонова, С.Ф. Солодовников, А.А. Савина, З.А. Солодовникова, Ю. М. Кадырова, Е.Г. Хайкина // Проблемы устойчивого развития региона: VIII школа-семинар молодых ученых России: матер. докл. 23–27 июня 2016 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 298.
52. Двойные молибдаты и вольфраматы одно-одновалентных металлов / Т.С. Спиридонова, С.Ф. Солодовников, А.А. Савина, З.А. Солодовникова, Ю.М. Кадырова, Е.Г. Хайкина // Проблемы устойчивого развития региона: IX школа-семинар молодых ученых России: матер. докл. (3–7 июля 2019 г., г. Улан-Удэ) [Электронное ресурс]. – Электрон., текстовые дан. (10Мб) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2019. – 274 с.

53. Новый двойной молибдат серебра-рубидия / Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, О.М. Басович, Т.С. Спиридонова, Е.Г. Хайкина // Вестник БГУ – 2015.– № 3 – С. 21–25.
54. Системы  $M_2MoO_4-Vi_2(MoO_4)_3$  ( $M = Ag, Tl$ ) / М.В. Мохосоев, К.М. Хальбаева, Г.Д. Цыренова, Е.Г. Хайкина // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, № 4. – С. 913–917.
55. Кисель, И.Г. Двойные молибдаты калия и висмута / И.Г. Кисель, М.В. Мохосоев // Укр. хим. журн. – 1972. – Т. 38, № 8. – С. 743–745.
56. Клевцов, П.В. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфраматов висмута с серебром и таллием (I) / П.В. Клевцов, А.П. Перепелица, Р.Ф. Клевцова // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 3. – С. 645–649.
57. Клевцов, П.В. Фазовый переход в кристаллах  $KVi(MoO_4)_2$  / П.В. Клевцов, В.А. Винокуров // Кристаллография. – 1974. – Т. 19, №. 4. – С. 763–767.
58. Клевцов, П.В. Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных металлов с висмутом,  $M^+Vi(MoO_4)_2$  / П.В. Клевцов, В.А. Винокуров, Р.Ф. Клевцова // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 6. – С. 1192–1197.
59. Клевцов, П.В. Получение и кристаллическая структура  $CsVi(MoO_4)_2$  / П.В. Клевцов, В.А. Винокуров // Изв. АН СССР. Неорган. материалы – 1973. – Т. 9, № 1. – С. 156.
60. Кристаллическая структура  $Cs_5Vi(MoO_4)_4$  / В.А. Ефремов, Р.Ф. Клевцова, Б.И. Лазорьяк Б.И. и др. // Кристаллография. – 1982. – Т. 27, №. 3. – С. 461–466.
61. Клевцов, П.В. Двойные молибдаты и вольфраматы состава  $M_5Vi(MoO_4)_4$ ,  $M - K, Rb; Э - Mo, W$  / П.В. Клевцов, В.А. Винокуров // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11, № 2. – С. 387–388.
62. Лазорьяк, Б.И. О строении пальмиеритоподобных  $K_5Nd(MoO_4)_4$ ,  $K_5Vi(MoO_4)_4$ ,  $Rb_5Gd(MoO_4)_4$  / Б.И. Лазорьяк, В.А. Ефремов // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, №. 2. – С. 237–243.
63. Лазорьяк, Б.И. О двойных молибдатах  $Me_5TR(MoO_4)_4$  / Б.И. Лазорьяк, В.А. Ефремов // Кристаллография. – 1987. – Т. 32, №. 2. – С. 378–384.

64. Лазорьяк, Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами / Б.И. Лазорьяк // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 4. – С. 307–325.
65. Triple molybdates one-, one- and three (two) valence metals / E.G. Khaikina, S.F. Solodovnikov, O.M. Basovich, Z.A. Solodovnikova, Y.M. Kadyrova, A.A. Savina, E.S. Zolotova, V.N. Yudin, T.S. Spiridonova // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Vol. 2, № 4. – P. 356–372.
66. Фазообразование в системах  $Ag_2MoO_4-Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Bi, Nd, Yb, Lu, In, Sc$ ) / О.М. Басович, А.Н. Осокина, Е.Г. Хайкина, С.Ф. Солодовников, Т.С. Спиридонова, З.А. Солодовникова // Тез. докл. Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)» – Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2015. – С. 81.
67. Натрий- и серебросодержащие тройные молибдаты одно- и трехвалентных металлов / Е.Г. Хайкина, С.Ф. Солодовников, О.М. Басович, А.А. Савина, Ю.М. Кадырова, З.А. Солодовникова, Т.С. Спиридонова, Г.Д. Цыренова // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г. Тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2016. – Т. 2b. – С. 153.
68. Тройные молибдаты  $M'M_2''R(MoO_4)_3$  ( $M' = Na, Ag; M'' = Tl, Rb, Cs; R = Bi, In$ ): синтез, строение, свойства / Т.С. Спиридонова, А.А. Савина, С.Ф. Солодовников, Ю.М. Кадырова, З.А. Солодовникова, Е.Г. Хайкина // Матер. Всер. науч. конф. с межд. участием «III Байкальский материаловедческий форум». – Ч. I. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 117.
69. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
70. Рыбаков В.К. Двойные молибдаты и вольфраматы рубидия и цезия и редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1971. – 142 с.
71. Перепелица, А.П. Синтез и структурные типы двойных молибдатов аммония, меди (I), серебра (I), таллия (I) и металлов (III) / А.П. Перепелица // Журн. прикладной химии. – 1996. – Т. 69, № 8. – С. 1252–1259.

72. Rath, M. Zur Kristallstruktur von Silber-Lanthanoid-Oxomolybdaten  $AgLnMo_2O_8$ : Einkristalluntersuchungen an  $AgSmMo_2O_8$  und  $AgYbMo_2O_8$  mit einer Notiz über mikrokristallines Material für  $Ln = Y, La$  / M. Rath, Hk. Müller-Buschbaum // J. Alloys Compd. – 1993. – B. 198. – S. 193–196.
73. Taira, N. Magnetic properties of silver lanthanide molybdates  $AgLnMo_2O_8$  ( $Ln =$  lanthanide) / N. Taira, Y. Hinatsu // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol. 12. – P. 148–152.
74. Shi, F. Structure and luminescent properties of three new silver lanthanide molybdates / F. Shi, J. Meng, Y. Ren // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 121, № 1. – P. 236–239.
75. Shi, F. Preparation, structure and some physical properties of scheelite-related  $AgLnMo_2O_8$  compounds / F. Shi, J. Meng, Y. Ren // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 233. – P. 56–60.
76. Shi, F. Preparation structure and physical properties of new silver lanthanide molybdenum oxides  $AgLnMo_2O_8$  ( $Ln = La-Nd$  and  $Sm$ ) / F. Shi, J. Meng, Y. Ren // Mater. Res. Bull. – 1995. – Vol. 30, № 11. – P. 1401–1405.
77.  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ : an incommensurately modulated scheelite-type structure / V.A. Morozov, A.V. Mironov, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, O.M. Basovich, M.D. Rossell, G. Van Tendeloo // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179, № 4. – P. 1183–1191.
78. Морозов В.А. Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмерита: дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 2016. – 339 с.
79. Фазообразование в серебро- и таллийсодержащих молибдатных системах с участием РЗЭ / О.М. Басович, Е.Г. Хайкина, Д.А. Русаков, В.А. Морозов // Матер. Всерос. науч. чтений с межд. участием, посвящен. 75-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева. 25–29 июня 2007 г. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. – С. 24–26.
80. Несоразмерно модулированная структура  $AgPr_5(MoO_4)_8$  / А.В. Миронов, В.А. Морозов, Б.И. Лазорьяк, Е.Г. Хайкина, О.М. Басович, М.Д. Россел, Г. Ван

- Тенделоо // IV Национал. кристаллохимическая конф. (26–30 июня 2006, Черноголовка). –Тез. докл. – Черноголовка, 2006. – С. 221.
81. Фазовые диаграммы систем  $M_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3$  и рост кристаллов  $M_5Nd(MoO_4)_4$  / А.А. Евдокимов, А.А. Елисеев, В.А. Мурашов, Г.П. Хомченко // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 11. – С. 3098–3101.
82. Евдокимов, А.А. Фазовые диаграммы систем  $M_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3$  и некоторые свойства двойных молибдатов / А.А. Евдокимов, А.А. Елисеев // Неравновесные процессы в диэлектрических материалах. – 1983. – С. 197–202.
83. Рыбакова, Т.П. Фазовые диаграммы систем молибдат рубидия – молибдат лантана или самария / Т.П. Рыбакова, В.К. Трунов // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18, № 9. – С. 2583–2585.
84. Рыбакова Т.П. Фазовые диаграммы систем молибдат щелочного металла – молибдат редкоземельного элемента: дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1974. – 137 с.
85. Клевцов, П.В. О двойных цезий-редкоземельных молибдатах состава  $Cs_3Ln(MoO_4)_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) / П.В. Клевцов, В.А. Винокуров, Р.Ф. Клевцова // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 1. – С. 122–125.
86. Рыбакова, Т.П. Система  $K_2MoO_4-La_2(MoO_4)_3$  / Т.П. Рыбакова, В.К. Трунов // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т. 19, № 4. – С. 1070–1072.
87. Рыбакова, Т.П.  $T-x$  диаграммы некоторых молибдатных систем / Т.П. Рыбакова, В.К. Трунов // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18, № 2. – С.484–488.
88. Рыбаков, В.К. Исследование двойных молибдатов тяжелых щелочных и редкоземельных элементов / В.К. Рыбаков, В.К. Трунов // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 16, № 5. – С. 1320–1325.
89. JCPDS PDF-2 Data Base, Cards ## 00-049-0384, 00-048-0380, 00-040-0466, 00-027-1363, 00-032-0817, 00-052-1695, 00-052-1688, 00-049-1015, 01-077-1015, 00-024-0951, 00-048-1128.
90. Великодный Ю.А. Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных металлов с индием и скандием: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1975. – 121 с.

91. Ефремов, В.А. О взаимодействии  $Me_2EO_4$  с  $In_2(EO_4)_3$  / В.А. Ефремов, В.К. Трунов, Ю.А. Великодный // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 16, № 4. – С. 1052–1055.
92. Клевцова, Р.Ф. Синтез и кристаллическая структура двойных молибдатов  $KR(MoO_4)_2$  для  $R^{3+} = Al, Sc$  и  $Fe$  и вольфрамата  $KSc(WO_4)_2$  / Р.Ф. Клевцова, П.В. Клевцов // Кристаллография. – 1970. – Т. 15, № 5. – С. 953–959.
93. О двойном молибдате  $K_3Sc(MoO_4)_3$  / В.А. Ефремов, О.В. Кудин, Ю.А. Великодный, В.К. Трунов, Л.Г. Макаревич // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 7. – С. 2112–2116.
94. Otko, A.I. Domain structure evolution and crystalloptical peculiarities of incommensurate ferroelastic  $KSc(MoO_4)_2$  / A.I. Otko, J. Dec, S. Miga // Ferroelectrics. – 1997. – Vol. 191, № 1–4. – P. 253–259.
95. Нестеренко, Н.М. Комбинационное рассеяние света в окрестности ферроэластического фазового перехода в моноклинную фазу в  $KSc(MoO_4)_2$  / Н.М. Нестеренко, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // Физика низких температур. – 2001. – Т. 27, № 2. – С. 203–209.
96. Ефремов, В.А. Синтез монокристаллов некоторых двойных молибдатов со структурой, производной от структуры пальмиерита / В.А. Ефремов, А.Р. Гижинский, В.К. Трунов // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 138–141.
97. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 00-052-0645.
98. Бутуханов В.Л. Физико-химическое исследование взаимодействия молибдатов, хроматов и сульфатов щелочных металлов с молибдатом хрома: дис. ... канд. хим. наук. – Донецк, 1974.
99. Мохосоев, М.В. Взаимодействие молибдата хрома с молибдатами щелочных металлов / М.В. Мохосоев, В.Л. Бутуханов, Е.И. Гетьман // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 10. – С. 1868–1869.
100. Кристаллическая структура  $\alpha-Rb_5Al(MoO_4)_4$  / Б.И. Лазорьяк, В.А. Ефремов, П.Б. Фабричный, А.Р. Гижинский // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 237, № 6. – С. 1354–1357.

101. Трунов, В.К. О двойных молибдатах щелочных и трехвалентных элементов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 16, № 7. – С. 2026–2027.
102. Трунов, В.К. Фазовые диаграммы некоторых вольфраматных и молибдатных систем / В.К. Трунов, Ю.А. Великодный // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 5. – С. 881–885.
103. Phase formation featured in the systems  $M_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) and crystal structures of new double polymolybdates  $M_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$  / К.М. Khal'baieva, S.F. Solodovnikov, E.G. Khaikina, Yu.M. Kadyrova, Z.A. Solodovnikova, O.M. Basovich // J. Solid State Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 712–719.
104. Кристаллическая структура и термическая стабильность  $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$  / П.В. Клевцов, С.Ф. Солодовников, А.П. Перепелица, Р.Ф. Клевцова // Кристаллография. – 1984. – Т. 29, № 4. – С. 701–707.
105. Клевцов, П.В. Двойные молибдаты  $\text{AgR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) / П.В. Клевцов, А.П. Перепелица // Журн. неорган. химии. – 1984. – Т. 29, № 9. – С. 2261–2265.
106. Gates, S.D. Non-hydrolytic sol–gel synthesis, properties, and high-pressure behavior of gallium molybdate / S.D. Gates, J.A. Colin, C. Lind // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 16. – P. 4214–4219.
107. Хайкина, Е.Г. Фазообразование в серебросодержащих молибдатных системах с участием трехвалентных металлов / Е.Г. Хайкина, О.М. Басович, К.М. Хальбаева // Тез. докл. III Всерос. науч. конф. по физико-химическому анализу. 12–14 апреля 2007 г. – Махачкала, 2007. – С. 39–41.
108. Новые тройные молибдаты в системах  $M'_2\text{MoO}_4\text{--}M''_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M' = \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $M'' = \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $R = \text{In}, \text{Sc}$ ) / Ю.М. Кадырова, А.А. Савина, С.Ф. Солодовников, О.М. Басович, Е.Г. Хайкина, З.А. Солодовникова, Т.С. Спиридонова, А.Н. Осокина, К.В. Черных // Тр. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – Выпуск 18. – Том 1. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2015. – С. 156–157.

109. Новые фазы в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$  / Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников, О.М. Басович, Е.Г. Хайкина, З.А. Солодовникова, Т.С. Спиридонова, К.В. Черных // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «II Байкальский материаловедческий форум». – Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 68.
110. Новые фазы в системах  $\text{Ag}_2\text{XO}_4\text{--Rb}_2\text{XO}_4\text{--R}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $R = \text{In, Sc; X} = \text{Mo, W}$ ) / К.В. Черных, Т.С. Спиридонова, С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, Ю.М. Кадырова, Е.Г. Хайкина // Проблемы устойчивого развития региона: VIII школа-семинар молодых ученых России: матер. докл. 23–27 июня 2016 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 395.
111. Новые тройные молибдаты и вольфраматы одно- и трёхвалентных элементов со свойствами активных диэлектриков / Т.С. Спиридонова, А.А. Савина, С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, Д.А. Белов, Ю.М. Кадырова, Б.И. Лазорьяк, Е.Г. Хайкина // Матер. VI Межд. конф. с элементами научной школы для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 3–7 октября 2016) / Сб. матер. – М.: Изд-во ИМЕТ РАН, 2016. – С. 311.
112. Синтез, структура и свойства тройных молибдатов и вольфраматов в системах  $\text{Ag}_2\text{XO}_4\text{--Rb}_2\text{XO}_4\text{--Sc}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo, W}$ ) / Т.С. Спиридонова, Ю.М. Кадырова, А.А. Савина, С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, Е.Г. Хайкина // Тез. докл. XXVII Рос. молод. науч. конф., посв. 175-летию со дня рождения профессора Н.А. Меншуткина «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 26–28 апреля 2017 г. – Екатеринбург, 2017. – С. 192.
113. Тройные серебросодержащие молибдаты и вольфраматы индия и скандия: синтез, строение, функциональные свойства / Т.С. Спиридонова, К.В. Черных, Ю.М. Кадырова, А.А. Савина, С.Ф. Солодовников, В.Н. Юдин, З.А. Солодовникова, Е.Г. Хайкина // Матер. III Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии

- и материалы, Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 37.
114. New triple molybdate  $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$ : Synthesis, framework crystal structure and ion transport behavior / T.S. Spiridonova, S.F. Solodovnikov, A.A. Savina, Yu.M. Kadyrova, Z.A. Solodovnikova, V.N. Yudin, S.Yu. Stefanovich, E.G. Khaikina // *Acta Crystallogr.* – 2018. – Vol. C74. – P. 1603–1609.
115.  $\text{Rb}_{9-x}\text{Ag}_{3+x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ : a new glaserite-related structure type, rubidium disorder, ionic conductivity / T.S. Spiridonova, S.F. Solodovnikov, A.A. Savina, Yu.M. Kadyrova, Z.A. Solodovnikova, V.N. Yudin, S.Yu. Stefanovich, I.Yu. Kotova, E.G. Khaikina, V.Yu. Komarov // *Acta Crystallogr.* – 2020. – Vol. B76. – P. 28–37.
116. Беляев, И.Н. Двойные системы из вольфрамов и сульфатов рубидия и серебра / И.Н. Беляев, Р.Г. Казанбеков // *Журн. неорган. химии.* – 1969. – Т. 14, № 9. – С. 2553–2555.
117. Павлова С.А. Двойные вольфраматы щелочных металлов и алюминия, галлия, индия: дис. ... канд. хим. наук. – Донецк, 1972. – 138 с.
118. Взаимодействие вольфрамов натрия и калия с вольфраматами индия и алюминия / О.В. Сорокина, В.Н. Карпов, В.В. Сафонов и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – Т. 32, № 12. – С. 3125–3127.
119. О двойных вольфраматах алюминия и калия, рубидия, цезия / М.В. Мохосоев, С.А. Павлова, Е.И. Гетьман, Н.Г. Кисель // *Журн. неорган. химии.* – 1973. – Т. 18, № 8. С. 2124–2127.
120. Мохосоев, М.В. О некоторых результатах исследований в области химии молибдена и вольфрама / М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев // *Журн. неорган. химии.* – 1984. – Т. 29, № 2. – С. 499–509.
121. Мохосоев, М.В. Закономерности образования молибдатов и вольфрамов / М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.Л. Бутуханов // *Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук.* – 1977. – № 14, вып. 6. – С. 21–30.
122. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. – Новосибирск: Наука, 1981. – 135 с.

123. Assani, A. The  $\gamma$ -polymorph of  $\text{AgZnPO}_4$  with an ABW zeolite-type framework topology / A. Assani, M. Saadi, L. El Ammari // *Acta Crystallogr.* – 2010. – Vol. E66. – P. i74.
124. Structure of  $\beta\text{-AgGaO}_2$ ; ternary I–III–VI<sub>2</sub> oxide semiconductor with a wurtzite-derived structure / H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, T. Omata // *J. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 222. – P. 66–70.
125. Phase formation in the systems  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MO--MoO}_3$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Ni, Co, Mn}$ ) and crystal structures of  $\text{Ag}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Co, Mn}$ ) / G.D. Tsyrenova, S.F. Solodovnikov, E.G. Khaikina, E.T. Khobrakova, Zh.G. Bazarova, Z.A. Solodovnikova // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 2158–2167.
126. Rettich, R. Zur Kristallchemie der Silber-Mangan-Oxovanadate  $\text{Ag}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_8$  und  $(\text{AgCa}_2)\text{Mn}_2(\text{VO}_4)_3$  / R. Rettich, Hk. Müller-Buschbaum // *Z. Naturforsch.* – 1998. – Bd. 53b. – P. 291–295.
127. Клевцова, Р.Ф. Кристаллическая структура и термическая стабильность двойного калий-индиевого молибдата  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  / Р.Ф. Клевцова, П.В. Клевцов // *Кристаллография.* – 1971. – Т. 16, № 2. – С. 292–296.
128. Синтез кристаллов, полиморфизм и определение строения моноклинной формы двойного молибдата состава  $\text{K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$  / О.В. Кудин, В.А. Ефремов, В.К. Трунов, Ю.А. Великодный // *Журн. неорган. химии.* – 1981. – Т. 26, № 10. – С. 2734–2739.
129. New molybdenum oxides  $\text{Ag}_4M_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$  ( $M = \text{Mg, Mn, Co, Zn}$ ) with a channel-like structure / E.T. Khobrakova, V.A. Morozov, S.S. Khasanov, G.D. Tsyrenova, E.G. Khaikina, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B.I. Lazoryak. // *Solid State Sci.* – 2005. – Vol. 7. – P. 1397–1405.
130. Фазообразование в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CuO--MoO}_3$  и кристаллическая структура нового двойного молибдата  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  / Г.Д. Цыренова, С.Ф. Солодовников, Э.Т. Павлова, Е.Г. Хайкина, З.А. Солодовникова // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 5. – С. 802–809.
131. Gagné, O.C. Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: alkali and alkaline-earth metals / O.C. Gagné, F.C. Hawthorne // *Acta Crystallogr.* – 2016. – Vol. B72. – P. 602–625.

132. Grohol, D. Hydrothermal oxidation–reduction methods for the preparation of pure and single crystalline alunites: synthesis and characterization of a new series of vanadium jarosites / D. Grohol, D.G. Nocera // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 2640–2646.
133. Ahn, H.S. From an open framework to a layered and a hexagonal tungsten oxide structure: controlled transformation reactions of an extended solid-state material,  $\text{Cs}_3\text{Ga}_7(\text{SeO}_3)_{12}$  to  $\text{Ga}(\text{OH})(\text{SeO}_3)$  and  $\text{KGa}_3(\text{SeO}_4)_2(\text{OH})_6$  / H.S. Ahn, D.W. Lee, K.M. Ok // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 12726–12730.
134. Двойные молибдаты алюминия, галлия, индия, хрома, железа и висмута с одновалентными серебром и таллием / А.П. Перепелица, А.М. Голуб, Ю.Б. Бадаев, В.Н. Шаповал // *Журн. неорган. химии.* – 1977. – Т. 22, № 4. – С. 994–997.
135. Хальбаева, К.М. Фазовые равновесия в молибдатных системах лития-серебра(натрия)-висмута / К.М. Хальбаева, Е.Г. Хайкина, О.М. Басович // *Журн. неорган. химии.* – 2005. – Т. 50, № 8. – С. 1380–1382.
136.  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ : halide flux growth of single crystals and  $^{45}\text{Sc}$  solid-state NMR / S. Balamurugan, U.C. Rodewald, T. Harmening, L. Van Wüllen, D. Mohr, H. Eckert, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* – 2010. – Vol. 65b. – P. 13–17.
137. Growth and structure of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{WO}_4)_8$  crystal with a disorder structure / H. Li, G. Wang, L. Zhang, Y. Huang // *CrystEngComm.* – 2010. – Vol. 12. – P. 1307–1310.
138. Structure, spectral properties and laser performance of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8$  crystal / Y. Pan, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, J. Huang, Z. Luo, Y. Huang // *CrystEngComm.* – 2012. – Vol. 14. – P. 3930–3935.
139. The double molybdate  $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$  refined from powder XRD data / A.A. Savina, V.A. Morozov, O.M. Basovich, E.G. Khaikina, B.I. Lazoryak // *Acta Crystallogr.* – 2013. – Vol. C69. – P. 1301–1303.
140. Okamoto, S. The crystal structure of a new hexagonal phase of  $\text{AgFeO}_2$  / S. Okamoto, S.I. Okamoto, T. Ito // *Acta Crystallogr.* – 1972. – Vol. B28. – P. 1774–1777.

141. Gómez-Romero, P.  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ : The first silver copper oxide / P. Gómez-Romero, E.M. Tejada-Rosales, M.R. Palacín // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. – P. 524–525.
142. Klein, W. Synthesis and crystal structure of silver nesosilicate,  $\text{Ag}_4\text{SiO}_4$  / W. Klein, M. Jansen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – Vol. 634. – P. 1077–1081.
143. Skarstad, P.M.  $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$  Polyion in the high temperature modification of silver tungstate / P.M. Skarstad, S. Geller // *Mater. Res. Bull.* – 1975. – Vol. 10. – P. 791–800.
144. Moore, P.B. Bracelets and pinwheels: a topological-geometrical approach to the calcium orthosilicate and alkali sulfate structure / P.B. Moore // *Am. Mineral.* – 1973. – Vol. 58. – P. 32–42.
145. Brown, I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 6858–6919.
146. Adams, S. Understanding ionic conduction and energy storage materials with bond-valence-based methods / S. Adams, R.P. Rao // *Bond Valences.* – 2014. – Vol. 5. – P. 129–159.
147. Sale, M. 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes / M. Sale, M. Avdeev // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – Vol. 45. – P. 1054–1056.
148. Momma, K. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 44. – P. 1272–1276.
149. Новый двойной оксимолибдат  $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$  / О.М. Басович, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, А.Н. Осокина, З.А. Солодовникова, Т.С. Спиридонова // *Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «II Байкальский материаловедческий форум».* – Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 34.
150. Ruter, I. Ein neuer Strukturtyp mit flächenverknüpften  $\text{BaO}_6$ -Oktaedern:  $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  / I. Ruter, Hk. Müller-Buschbaum // *Monatsh. Chem.* – 1989. – Vol. 120. – P. 1069–1074.


151. Il'inets, A. M. & Bikbau, M. Ya. // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1989. – Vol. 34. – P. 677–679.
152. Miyake, M. Structure reinvestigation of the high temperature form of  $K_2SO_4$  / M. Miyake, H. Morikawa, S. Iwai // *Acta Crystallogr.* – 1980. – Vol. B36. – P. 532–536.
153. Okada, K. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate / K. Okada, J. Oosaka // *Acta Crystallogr.* – 1980. – Vol. 36, №4. – P. 919–921.
154. Лазорьяк, Б.И. Фазы переменного состава  $Na_{2x}M_{2x}^{II}Sc_{2(1-x)}(MoO_4)_3$  ( $M = Zn, Cd, Mg$ ) / Б.И. Лазорьяк, В.А. Ефремов // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 652–656.
155. Синтез тройных молибдатов калия, магния, циркония и кристаллическая структура  $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$  / Р.Ф. Клевцова, Ж.Г. Базарова, Л.А. Глинская, В.И. Алексеев, С.И. Архинчеева, Б.Г. Базаров, П.В. Клевцов, К.Н. Федоров // *Журн. структур. химии.* – 1994. – Т. 35. – С. 11–15.
156. Синтез и кристаллическое строение тройного молибдата состава  $K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$  / Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, А.Е. Сарапулова, К.Н. Федоров, Л.А. Глинская, Ж.Г. Базарова // *Журн. структур. химии.* – 2005. – Т. 46. – С. 776–780.
157. Szillat, H. Über das Oxomolybdat  $AgKCu_3Mo_4O_{16}$  mit Silber in siebenfacher Koordination / H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum // *Z. Naturforsch.* – 1995. – Vol. 50. – P. 252–256.
158. Синтез и кристаллическая структура двойного молибдата  $K_2Cu_3(MoO_4)_4$  / Л.А. Глинская, Р.Ф. Клевцова, В.Г. Ким, П.В. Клевцов // *Докл. АН СССР.* – 1980. – Т. 254, № 5. – С. 1122–1126.
159. Effects of substitution chemistry in the potassium titanil phosphate ( $KTiOPO_4$ ) structure field / M.L.F. Phillips, W.T.A. Harrison, G.D. Stucky, E.M. McCarron, J.C. Calabrese, T.E. Giers // *Chem. Mater.* – 1992. – Vol. 4. – P. 222–233.
160. Fourquet, J.L. Les pyrochlores  $A^I B_2 X_6$ : Mise en evidence de l'occupation par le cation  $A^I$  de nouvelles positions cristallographiques dans le groupe d'espace  $fd3m$  /

- J.L. Fourquet, C. Jacoboni, R. de Pape // Mater. Res. Bull. – 1973. – Vol. 8. – P. 393–403.
161. Anomalous lattice parameter increase in alkali earth aluminium substituted tungsten defect pyrochlores / G.J. Thorogood, B.J. Kennedy, V.K. Peterson, M.M. Elcombe, G.J. Kearley, J.V. Hanna, V. Luca // J. Solid State Chem. – 2009. – Vol. 182. – P. 457–464.
162. Streltsov, V.A. Synchrotron X-ray analysis of  $\text{RbTiOAsO}_4$  / V.A. Streltsov, J. Nordborg, J. Albertsson // Acta Crystallogr. – 2000. – Vol. B56. – P. 785–792.
163. Structural phase transitions in germanate analogues of  $\text{KTiOPO}_4$  investigated by high-resolution neutron powder diffraction / E.L. Belokoneva, K.S. Knight, W.I.F. David, B.V. Mill // J. Phys. Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 3833–3851.
164. Калинин, В.Б. Расщепление катионных позиций в структурах кристаллов с особыми физическими свойствами / В.Б. Калинин, А.М. Голубев // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1472–1478.
165. Castro, A. Synthesis, X-ray diffraction study, and ionic conductivity of new  $\text{AB}_2\text{O}_6$  pyrochlores / A. Castro, I. Rasines, X. M. Turrillas // J. Solid State Chem. – 1989. – Vol. 80. – P. 227–234.
166. Диэлектрические, оптические свойства и ионная проводимость кристаллов  $\text{TiNbWO}_6$  и  $\text{RbNbWO}_6$  / А.В. Астафьев, А.А. Босенко, В.И. Воронкова, М.А. Крашенинникова, С.Ю. Стефанович, В.К. Яновский // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 5. – С. 968–973.
167. Беляцкас, Р. Фазовые переходы и диэлектрическая дисперсия в кристаллах  $\text{TiNbWO}_6$  и  $\text{RbNbWO}_6$  / Р. Беляцкас, Й. Григас, С.Ю. Стефанович // Литовский физ. сб. – 1989. – Т. 29. – С. 202–208.
168. Ferroelectric-superionic conductor phase transitions in crystals  $\text{MeNbWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Tl}, \text{Rb}$ ) / S.Yu. Stefanovich, V.K. Yanovsky, A.V. Astafyev, V.I. Voronkova, Yu.N. Venevtsev // Jpn. J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24. – P. 373–375.

169. Pannetier, J. Phase transition in  $\text{RbNbWO}_6$ : The pyrochlore structure revisited / J. Pannetier // *Solid State Commun.* – 1980. – Vol. 34. – P. 405–408.
170. Кристаллы с неполностью упорядоченной структурой / Ф. Денуайе, М. Ламбер, А.М. Лавелю, А. Гинье // *Кристаллография.* – 1971. – Т. 16, № 6. – С. 1140–1149.
171. Шехтман, Г.Ш. Твердые электролиты на основе моноалюмината рубидия, допированного четырехзарядными катионами / Г.Ш. Шехтман, Е.И. Бурмакин // *Электрохимия.* – 2015. – Т. 51, № 5 – С. 462–466.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

Характеристика структурных типов двойных молибдатов состава  $MR(\text{MoO}_4)_2$  [1]

Структурный тип <sup>1</sup>	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки (Å)	КЧ катионов
	$I4_1/a$	2 <sup>2</sup>	$a = 5.24; c = 11.38$	$M(M^+, Ln): 8$ Mo: 4
<b>CaWO<sub>4</sub></b>				
			$a = 15.833(2)^3; b = 12.208(1)$ $c = 29.203(2); \beta = 98.95$	$R(\text{III}):8; M(\text{I}):$ 8; Mo: 4
<b>CaWO<sub>4</sub>-d<sup>3</sup></b>				
	$P2_1/n$	14	$a = 12.16; b = 11.77$ $c = 16.95; \beta = 95.6$	Sm: 8; K: 8 Mo: 4
<b><math>\alpha</math>-KSm(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>4</sup></b>				
	$P\bar{1}$	4	$a = 11.20(3); b = 5.30(1)$ $c = 12.81(3); \alpha = 90(0.5)$ $\beta = 114(0.5); \gamma = 91(0.5)$	Eu: 8; K: 8 Mo: 4
<b><math>\alpha</math>-KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$P2_1/c$	4	$a = 11.63; b = 12.09$ $c = 5.28; \beta = 92.5$	Bi: 8; Rb: 8; Mo: 4
<b><math>\alpha</math>-RbBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$Pnnn$	4	$a = 6.33; b = 6.33; c = 9.54$	Pr: 8; Rb: 8 Mo: 4
<b><math>\gamma</math>-RbPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$Pcct$	2	$a = 9.56; b = 5.14; c = 8.26$	Pr: 8, Cs:8 Mo: 4
<b>CsPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$Pbcn$	4	$a = 5.07; b = 18.23; c = 7.95$	Y: 8, K: 10 Mo: 4
<b>KY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$P\bar{3}m1$	1	$a = 5.545(3); c = 7.070(5)$	Al: 6, K: 12 Mo: 4
<b>KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$P\bar{3}c1$	2	$a = 5.66(1); c = 14.24(1)$	Fe: 6, K: 12 Mo: 4
<b>KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	$Pnam$	4	$a = 14.79(2); b = 8.729(6)$ $c = 5.879(4)$	In: 6, K: 11 Mo: 4
<b>KIn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
	Фаза не закаливается, характеристики не определены			
<b><math>\delta</math>-RbPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				

<sup>1</sup> Структурный тип обозначен соединением, для которого впервые определена кристаллическая структура (в графе 4, если нет дополнительных пояснений, приведены его кристаллографические характеристики).

<sup>2</sup> Число формульных единиц в элементарной ячейке отвечает соединениям  $MLn(\text{MoO}_4)_2$ .

<sup>3</sup> Приведены параметры элементарной ячейки  $\alpha$ -KLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (монокристалльные данные); более позднее уточнение по Ритвельду:  $a = 5.41732(12)$ ,  $b = 5.43739(12)$ ,  $c = 12.2121(2)$  Å,  $\gamma = 90.052(2)^\circ$ ,  $\mathbf{q} = 0.35069(5)\mathbf{a}^* + 0.62216(4)\mathbf{b}^*$ , суперпространственная гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ .

<sup>4</sup> По данным [78], структура несоразмерно модулированная,  $a = 5.5279(2)$ ,  $b = 5.2994(2)$ ,  $c = 11.7841(1)$  Å,  $\gamma = 91.1388(5)^\circ$ ,  $\mathbf{q} = 0.56771(5)\mathbf{a}^* - 0.12682(8)\mathbf{b}^*$ , суперпространственная гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ ,  $Z = 2$ .

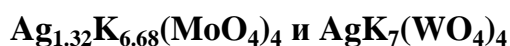
**Координаты и изотропные или эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{Å}^2$ )**

Атом	Заселенность	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo1	1	0.3333	0.6667	0.2815 (3)	0.01895 (17)
Mo2	1	0.33981 (4)	0.16990 (2)	0.1711 (3)	0.01329 (9)
K1	1	0	0	0	0.0188 (4)
K2	1	0.17108 (6)	0.34216 (13)	0.1756 (4)	0.0251 (2)
K3	0.894 (5)	0.5161 (4)	0.4839(4)	0.3916 (8)	0.0254 (6)
Ag1	1	0.6667	0.3333	0.3296 (3)	0.0274 (2)
Ag2	0.106 (5)	0.5074 (12)	0.4926 (12)	0.428 (4)	0.055 (8)
O1	1	0.3333	0.6667	0.522 (2)	0.079 (5)
O2	1	0.4100 (2)	0.5900(2)	0.2003 (8)	0.0345 (11)
O3	1	0.3559 (4)	0.2931 (4)	0.0376 (7)	0.0450 (9)
O4	1	0.1885 (4)	0.0943 (2)	0.2621 (7)	0.0339 (10)
O5	1	0.4512 (4)	0.22559 (18)	0.3471 (7)	0.0308 (9)

**Координаты и изотропные или эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
W1	0.3333	0.6667	0.2956 (4)	0.0345 (8)
W2	0.33919 (19)	0.16959 (9)	0.1815 (4)	0.0288 (4)
K1	0	0	0.0035 (8)	0.0470 (14)
K2	0.1706 (4)	0.3412 (9)	0.1975 (17)	0.0470 (14)
K3	0.5133 (4)	0.4867 (4)	0.4175 (10)	0.0470 (14)
Ag1	0.6667	0.3333	0.3398 (5)	0.0385 (15)
O1	0.3333	0.6667	0.5164 (4)	0.071 (4)
O2	0.4025 (9)	0.5975 (9)	0.207 (2)	0.071 (4)
O3	0.3601 (11)	0.3039 (12)	0.0661 (16)	0.071 (4)
O4	0.1862 (18)	0.0931 (9)	0.2775 (19)	0.031 (4)
O5	0.4408 (16)	0.2204 (8)	0.3553 (17)	0.031 (4)

## Основные межатомные расстояния (Å) в структурах



$\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$		$\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$	
<b>Э1-тетраэдр</b>			
Mo1 – O1	1.786 (18)	W1 – O1	1.714 (3)
– O2	1.757 (5) (×3)	– O2	1.771 (3) (×3)
$\langle \text{Mo1} - \text{O} \rangle$	1.764	$\langle \text{W1} - \text{O} \rangle$	1.757
<b>Э2-тетраэдр</b>			
Mo2 – O3	1.750 (3) (×2)	W2 – O3	1.807 (13) (×2)
– O4	1.762 (4)	– O4	1.758 (16)
– O5	1.774 (4)	W2 – O5	1.778 (6)
$\langle \text{Mo2} - \text{O} \rangle$	1.759	$\langle \text{W2} - \text{O} \rangle$	1.788
<b>К1-октаэдр</b>			
K1 – O4	2.690 (5) (×3)	K1 – O4	2.925 (18) (×2)
– O4'	2.812 (5) (×3)	– O4'	2.655 (15) (×2)
$\langle \text{K1} - \text{O} \rangle$	2.751	$\langle \text{K1} - \text{O} \rangle$	2.790
<b>К2-многогранник</b>			
K2 – O5	2.709 (5)	K2 – O5	2.790 (14)
– O3	2.844 (4) (×2)	– O3	2.766 (14) (×2)
– O2	3.0295 (13) (×2)	– O2	3.060 (9) (×2)
– O3'	3.051 (6) (×2)	– O3'	3.165 (15) (×2)
– O4	3.2567 (17) (×2)	– O4	3.260 (8) (×2)
$\langle \text{K2} - \text{O} \rangle$	3.008	$\langle \text{K2} - \text{O} \rangle$	3.032
<b>К3-октаэдр</b>			
K3 – O3	2.640 (5) (×2)	K3 – O3	2.550 (14) (×2)
– O2	2.689 (9)	– O2	2.733 (10)
– O2'	2.791 (9)	– O2'	2.737 (10)
– O5	2.909 (6) (×2)	– O5	2.968 (6) (×2)
$\langle \text{K3} - \text{O} \rangle$	2.763	$\langle \text{K3} - \text{O} \rangle$	2.751
<b>Ag1-тетраэдр</b>			
Ag1 – O5	2.321 (4) (×3)	Ag1 – O5	2.3379 (5) (×3)
– O1	2.289 (17)	– O1	2.356 (3)
$\langle \text{Ag1} - \text{O} \rangle$	2.313	$\langle \text{Ag1} - \text{O} \rangle$	2.342
<b>Ag2-многогранник</b>			
Ag2 – O3	2.470 (12) (×2)		
– O2	2.69 (3) (×2)		
– O5	3.088 (19) (×2)		
$\langle \text{Ag2} - \text{O} \rangle$	2.749		

**Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$**

Атом	Заселенность	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} (\text{Å}^2)^*$
Mo	1	0.6667	0.3333	0.25304(5)	0.0149(2)
Ag1	1	0	0	0	0.0221(2)
Ag2	0.10(1)	0.3333	0.6667	0.179(5)	0.047(7)
Rb1	0.90(1)	0.3333	0.6667	0.1580(3)	0.0205(4)
Rb2	1	0	0	0.5	0.0296(3)
O1	1	0.6667	0.3333	0.4810(5)	0.055(2)
O2	1	0.7014(4)	0.631(4)	0.1792(3)	0.0321(7)

$$*U_{\text{eq}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$**

<b>Mo-тетраэдр</b>		<b>Rb1-полиэдр</b>	
Mo1–O1	1.730(6)	Rb1–O1	2.705(7)
–O2	1.773(2) × (3)	–O2	3.0990(5) × (6)
		–O2'	3.296(4) × (3)
$\langle \text{Mo1–O} \rangle$	1.768	$\langle \text{Rb1–O} \rangle$	3.316
<b>Ag1-октаэдр</b>		<b>Rb2-полиэдр</b>	
Ag1–O2	2.483(3) × (6)	Rb2–O2	3.033(4) × (6)
		–O1	3.5531(1) × (6)
		$\langle \text{Rb2–O} \rangle$	3.316
<b>Ag2-полиэдр</b>			
Ag2–O1	2.54(4)		
–O2	3.085(2) × (6)		
–O2'	3.44(3) × (3)		
$\langle \text{Ag2–O} \rangle$	2.763		

**Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)^*$
Mo	0.6667	0.3333	0.25304(5)	0.01327(11)
Ag1	0	0	0	0.02048(11)
Ag2	0.3333	0.6667	0.19216	0.02805(13)
Cs	0	0	0.5	0.02047(12)
O1	0.6667	0.3333	0.4810(5)	0.0306(9)
O2	0.7014(4)	0.631(4)	0.1792(3)	0.0242(4)

$$*U_{\text{eq}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$**

Mo-тетраэдр		Ag1-октаэдр	
Mo1–O1	1.743(4)	Ag1–O2	2.446(2) × (6)
–O2	1.776(2) × (3)		
$\langle \text{Mo1–O} \rangle$	1.768		
Cs-полиэдр		Ag2-полиэдр	
Cs–O2'	3.181(2) × (6)	Ag2–O2	2.314(2) × (3)
–O1	3.4509(2) × (6)	–O1	2.499(4)
$\langle \text{Cs–O} \rangle$	3.316	–O2'	3.301(2) × (3)
		$\langle \text{Ag2–O} \rangle$	2.763

**Координаты и изотропные или эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$**

Атом	Заселенность	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Rb1	1	0	0	0	0.01629 (18)
Rb2	1	0.29504 (7)	0.29504 (7)	0.25	0.02853 (15)
Mo	1	0.33406 (3)	0.33038 (3)	0.36161 (2)	0.00961 (9)
Ag1	1	0	0	0.08654 (2)	0.01801 (13)
Ag2	0.012 (2)	0	0	0.25	0.030 (18)*
In	0.9971 (6)	0	0	0.32843 (2)	0.00931(11)
Ag3	0.0029 (6)	0	0	0.32843 (2)	0.00931 (11)
O1	1	0.3172 (3)	0.4917 (3)	0.37040 (7)	0.0162 (5)
O2	1	0.3992 (3)	0.3458 (3)	0.32006 (7)	0.0186 (5)
O3	1	0.1532 (3)	0.1658 (3)	0.36428 (6)	0.0155 (5)
O4	1	0.4626 (3)	0.3313 (3)	0.39077 (7)	0.0174 (5)

**Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$**

<b>Mo-тетраэдр</b>		<b>Rb1-многогранник</b>	
Mo – O2	1.727 (3)	Rb1 – O2 <sup>iv</sup>	2.895 (3) (×6)
– O4	1.748 (2)	– O4 <sup>iv</sup>	3.072 (3) (×6)
– O1	1.805 (2)		
– O3	1.804 (2)		
<Mo – O>	1.771	<Rb1 – O>	2.9835
<b>(In, Ag)-октаэдр</b>		<b>Rb2-многогранник</b>	
(In, Ag) – O1 <sup>i</sup>	2.143 (2) (×3)	Rb2 – O2	2.880 (3) (×2)
– O3	2.169 (2) (×3)	– O1 <sup>i</sup>	3.095 (3) (×2)
		– O4 <sup>v</sup>	3.183 (3) (×2)
		– O1 <sup>v</sup>	3.336 (3) (×2)
		– O4 <sup>vi</sup>	3.525 (3) (×2)
		– O3 <sup>i</sup>	3.565 (2) (×2)
<(In, Ag) – O>	2.156	<Rb2 – O>	3.264
<b>Ag1-тригональная призма</b>		<b>Кратчайшие катион-катионные расстояния</b>	
Ag1 – O4 <sup>ii</sup>	2.396 (2) (×3)	(In, Ag) – Ag2	3.0474 (7)
– O3 <sup>iii</sup>	2.533 (2) (×3)	Ag2 – Rb2	3.0677 (9)
<Ag1 – O>	2.465	(In, Ag) – Ag1 <sup>iii</sup>	3.3043 (9)
<b>Ag2-тригональная призма</b>			
Ag2 – O1 <sup>i</sup>	2.503 (3) (×6)		

Коды симметрии: (i)  $-x + 1/3, -y + 2/3, -z + 2/3$ ; (ii)  $x - 2/3, y - 1/3, z - 1/3$ ; (iii)  $y, x, -z + 1/2$ ; (iv)  $-x + 2/3, -y + 1/3, -z + 1/3$ ; (v)  $x - y + 1/3, x - 1/3, -z + 2/3$ ; (vi)  $y + 1/3, -x + y + 2/3, -z + 2/3$ .

**Координаты и изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
<b>Sc</b>	0	0	0.5734(7)	0.001
<b>Cs1</b>	0	0	0.2310(3)	0.0210(18)
<b>Cs2</b>	0	0	0.1105(3)	0.0210(18)
<b>Cs3</b>	0.6378(5)	0	0	0.0210(18)
<b>Mo1</b>	0.0133(7)	0.3355(7)	0.60602(18)	0.012(2)
<b>Mo2</b>	0.7413(7)	0	0.5	0.004(3)
<b>Ag1</b>	0	0	0	0.026(5)
<b>Ag2</b>	0	0	0.6667	0.012(2)
<b>Ag3</b>	0.3830(6)	0	0.5	0.026(3)
<b>O1</b>	0.983(5)	0.155(4)	0.6030(8)	0.026(8)
<b>O2</b>	0.972(4)	0.392(4)	0.5688(11)	0.026(8)
<b>O3</b>	-0.117(3)	0.344(4)	0.6385(8)	0.026(8)
<b>O4</b>	0.180(4)	0.459(4)	0.6188(11)	0.026(8)
<b>O5</b>	0.416(4)	0.265(3)	0.4992(11)	0.023(11)
<b>O6</b>	0.146(4)	0.151(4)	0.5326(8)	0.023(11)

**Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$**

<b>Sc-октаэдр</b>		<b>Cs1-полиэдр</b>		<b>Cs2-полиэдр</b>	
Sc–O1	2.02(3)	Cs1–O5	3.31(4) × (3)	Cs2–O2	3.45(4) × (2)
–O1	2.02(5)	–O2	2.94(4) × (2)	–O2	3.45(3)
–O1	2.02(4)	–O2	2.94(3)	–O5	3.07(4) × (2)
–O6	2.13(4) × (2)	–O3	3.45(3) × (2)	–O5	3.07(3)
–O6	2.13(5)	–O3	3.45(4)	–O4	2.97(4) × (3)
<Sc–O>	2.07	<Cs1–O>	3.23	<Cs2–O>	3.16
<b>Cs3-полиэдр</b>		<b>Mo1-тетраэдр</b>		<b>Mo2-тетраэдр</b>	
Cs3–O3	3.18(3)	Mo1–O4	1.63(4)	Mo2–O5	1.61(5)
–O3	3.18(2)	–O3	1.82(4)	–O5	1.61(3)
–O3	3.04(4)	–O2	1.60(5)	–O6	1.64(4) × (2)
–O3	3.04(2)	–O1	1.76(5)		
–O1	3.46(4) × (2)				
–O4	3.27(4)				
–O4	3.27(5)				
<Cs1–O>	3.23	<Mo1–O>	1.70	<Mo2–O>	1.62
<b>Ag1-призма</b>		<b>Ag2-призма</b>		<b>Ag3-октаэдр</b>	
Ag1–O4	2.60(4) × (6)	Ag2–O3	2.43(3) × (2)	Ag3–O5	2.62(3) × (2)
		–O3	2.43(4)	–O5	3.20(3) × (2)
		–O1	2.85(3) × (2)	–O2	2.49(4) × (2)
		–O1	2.85(4)		
<Ag1–O>	2.60	<Ag2–O>	2.64	<Ag3–O>	2.77

**Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре  $\text{Ag}_{3.11}\text{Rb}_{8.89}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$**

Атом	Заселенность	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
W1	1	0.5	0.41301 (3)	0.75	0.01240 (7)
W2	1	0.5	0.00984 (2)	0.59409 (2)	0.01412 (5)
W3	1	0.13335 (2)	0.30585 (2)	0.75	0.01311 (5)
W4	1	0.16802 (2)	0.00694 (2)	0.59314 (2)	0.01353 (4)
Rb1	1	0.33511 (2)	0.17527 (4)	0.66257 (2)	0.02366 (9)
Rb2	0.973 (7)	0.33811 (11)	0.16878 (15)	0.47423 (6)	0.0256 (2)
Rb3A	0.090 (3)	0.5	0.5	0.5	0.026 (11)
Rb3B	0.1045 (17)	0.5	0.460 (2)	0.5072 (12)	0.020 (6)
Rb3C	0.2597 (17)	0.5	0.4011 (9)	0.5152 (4)	0.030 (4)
Rb3D	0.0907 (17)	0.5	0.359 (4)	0.5193 (19)	0.027 (6)
Ag1	1	0.5	0.06296 (7)	0.75	0.02914 (16)
Ag2	1	0.30578 (3)	0.48034 (5)	0.75	0.02874 (11)
Ag3	0.027 (7)	0.361 (3)	0.186 (3)	0.4809 (13)	0.012 (6)
Sc	1	0	0.17670 (9)	0.64088 (4)	0.01184 (19)
O1	1	0.4211 (2)	0.3143 (4)	0.75	0.0253 (9)
O2	1	0.5	0.5121 (4)	0.68979(19)	0.0339 (11)
O3	1	0.4197 (2)	0.0654 (3)	0.56209(16)	0.0544 (12)
O4	1	0.5	0.0708 (4)	0.66199(17)	0.0358 (11)
O5	1	0.5	-0.1622 (4)	0.59040(17)	0.0284 (10)
O6	1	0.2204 (2)	0.2304 (4)	0.75	0.0280 (10)
O7	1	0.1471 (3)	0.4730 (4)	0.75	0.0263 (10)
O8	1	0.08314 (18)	0.2601 (3)	0.68974 (14)	0.0357 (8)
O9	1	0.1572 (2)	-0.1323 (3)	0.55405 (16)	0.0447 (10)
O10	1	0.24084 (17)	0.0984 (3)	0.56573 (13)	0.0361 (8)
O11	1	0.1943 (2)	-0.0378 (3)	0.66059 (12)	0.0370 (8)
O12	1	0.08316 (16)	0.0990 (3)	0.59024 (11)	0.0249 (7)

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ag}_{3.11}\text{Rb}_{8.89}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ 

<b>W1-тетраэдр</b>		<b>Rb1-многогранник</b>	
W1 – O1	1.751 (4) (×2)	Rb1 – O1	2.996 (3)
– O2	1.789 (4) (×2)	– O10	3.001 (3)
<W1–O>	1.77	– O6	3.008 (3)
<b>W2 тетраэдр</b>		– O7	3.009 (3)
W2 – O3	1.735 (3) (×2)	– O11	3.046 (4)
– O4	1.764 (4)	– O3	3.089 (4)
– O5	1.800 (4)	– O4	3.1510 (16)
<W2–O>	1.758	– O9	3.313 (4)
<b>W3-тетраэдр</b>		– O11	3.366 (4)
W3 – O6	1.749 (4)	<Rb1–O>	3.1088
– O7	1.765 (4)	<b>Rb2-многогранник</b>	
– O8	1.780 (3) (×2)	Rb2 – O3	2.800 (4)
<W3–O>	1.768	– O9	2.841 (4)
<b>W4-тетраэдр</b>		– O10	2.915 (3)
W4 – O9	1.747 (3)	– O10	2.977 (4)
– O10	1.749 (3)	– O3	2.985 (4)
– O11	1.764 (3)	– O12	3.213 (3)
– O12	1.801 (3)	– O5	3.298 (3)
<W4–O>	1.765	– O9	3.337 (4)
<b>Rb3A-многогранник</b>		– O10	3.432 (4)
Rb3A – O12	2.841 (3) (×4)	<Rb2–O>	3.089
– O9	3.401 (4) (×4)	<b>Rb3B-многогранник</b>	
– Sc	3.8806 (10) (×2)	Rb3B – O12	2.86 (3) (×2)
– O5	4.155 (4) (×2)	– O12	2.90 (2) (×2)
<Rb3A–O>	3.4199	– O9	3.186 (12) (×2)
<b>Rb3C-многогранник</b>		– O9	3.660 (15) (×2)
Rb3C – O12	2.958 (8) (×2)	– O5	3.91 (3)
– O9	2.991 (5) (×2)	<Rb3B–O>	3.236
– O12	3.131 (9) (×2)	<b>Rb3D-многогранник</b>	
– O5	3.575 (10)	Rb3D – O9	2.942 (14) (×2)
– Sc	3.868 (9)	– O12	3.08 (4) (×2)
– O3	3.959 (10) (×2)	– O5	3.36 (5)
– O9	4.074 (8) (×2)	– O12	3.39 (4) (×2)
<Rb3C–O>	3.472	– O3	3.54 (3) (×2)
		<Rb3D–O>	3.251

Ag1-гантели		Ag2-гантели	
Ag1 – O4	2.134 (4) (×2)	Ag2 – O11	2.174 (3) (×2)
<Ag1–O>	2.134	<Ag2–O>	2.174
Ag3-одношапочная тригональная призма		Sc-октаэдр	
Ag3 – O3	2.57 (4)	Sc – O5	2.081 (4)
– O9	2.62 (3)	– O2	2.089 (4)
– O12	3.01 (3)	– O8	2.093 (3)
– O3	3.02 (3)	– O8	2.094 (3)
– O5	3.05 (3)	– O12	2.095(3) (×2)
– O10	3.11 (4) (×2)	<Sc–O>	2.091
<Ag3–O>	2.93		

Т а б л и ц а 15П

**Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры  
базисных атомов в структуре Ag<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>36</sub>**

Атом	Заселенность	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2)^*$
Mo	1	0.41633(2)	0.41633(2)	0.25	0.01127(11)
Bi(1)	0.757(1)	0.75	0.75	0.25	0.01289(12)
Ag(1)	0.243(1)	0.75	0.75	0.25	0.01289(12)
Bi(2)	0.686(1)	0.75	0.40329(9)	0.25	0.01310(12)
Ag(2)	0.314(1)	0.75	0	0.25	0.0369(17)
O(1)	1	0.40426(16)	0.31289(18)	0.0164(4)	0.0180(4)
O(2)	1	0.7014(4)	0.631(4)	0.1112(4)	0.0201(5)

$$*U_{eq} = (U_{11} + U_{22} + U_{33}) / 3.$$

Т а б л и ц а 16П

**Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Ag<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>36</sub>**

Mo-тетраэдр		(Bi,Ag)1-антипризма	
Mo1 –O1	1.768(2) × (2)	(Bi,Ag)1 – O1	2.446(2) × (8)
–O2	1.775(2) × (2)		
<Mo1–O>	1.772		
Bi2-искаженный куб		Ag2-искаженный куб	
Bi2 – O3	2.266(1) × (2)	Ag2 –O3	2.358(4) × (2)
–O2	2.480(2) × (2)	–O2	2.486(2) × (2)
–O2'	2.675(2) × (2)	–O2'	2.654(2) × (2)
–O1	2.800(2) × (2)	–O1	2.707(5) × (2)
<Bi2– O>	2.555	<Ag2–O>	2.551