

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ЮДИН Василий Николаевич

**СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)**

02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель :
доктор химических наук, профессор
Солодовников Сергей Фёдорович

Новосибирск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Принятые сокращения.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Простые молибдаты натрия и цезия.....	12
1.2. Димолибдаты натрия и цезия.....	15
1.3. Простые молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка.....	15
1.4. Двойная система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$	20
1.5. Двойные молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка с натрием.....	21
1.6. Двойные молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка с цезием.....	26
1.7. Тройные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов.....	30
1.8. Анализ литературных данных и постановка задач диссертационной работы.....	35
Глава 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1. Исходные вещества. Твердофазный синтез.....	37
2.2. Исследование фазовых равновесий в тройных системах.....	39
2.3. Кристаллизация из расплава и из раствора в расплаве.....	40
2.4. Порошковая рентгенография.....	42
2.5. Рентгеноструктурный анализ.....	42
2.6. Метод валентных усилий.....	44
2.7. Термический анализ.....	44
2.7.1. Дифференциальный термический анализ.....	45
2.7.2. Синхронный термический анализ.....	45
2.8. Энергодисперсионный микроанализ химического состава.....	45
2.9. Электрофизические измерения.....	46
Глава 3. СУБСОЛИДУСНЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co},$ Ni, Zn).....	47
3.1. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$	47
3.2. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$	51
3.3. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$	54

3.4. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$	57
3.5. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$	60
3.6. Рентгеноструктурное исследование тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$	63
3.6.1. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	63
3.6.2. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	66
3.6.3. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$	68
3.7. Рентгеноструктурное исследование двойных молибдатов и твердых растворов на их основе в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$).....	70
3.7.1. Рентгеноструктурное исследование $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$	70
3.7.2. Рентгеноструктурное исследование $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$..	73
3.7.3. Рентгеноструктурное исследование $\text{Cs}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$).....	75
3.7.4. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$ и цезийсодержащих твердых растворов типа аллюодита в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$).....	77
3.7.5. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$	80
3.8. Электрофизические исследования двойных и тройных молибдатов.....	83
Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	88
4.1. Особенности фазообразования в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$).....	88
4.2. Особенности строения и ионопроводящие свойства аллюодитоподонных фаз в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).....	92
4.2.1. Твердые растворы на основе двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}; 0.05 \leq x \leq 0.5$).....	92
4.2.2. Тройные молибдаты $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$	95
4.3. Анализ путей транспорта ионов натрия в полученных соединениях.....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	105
ПРИЛОЖЕНИЕ	119

Принятые сокращения

КЧ – координационное число,

МНК – метод наименьших квадратов,

пр. гр. – пространственная группа,

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки (ячейки Браве).

РСА – рентгеноструктурный анализ,

РФА – рентгенофазовый анализ,

СВУ – сумма валентных усилий,

ЭДС – энерго-дисперсионная спектроскопия,

A, M, R – одно-, двух- и трехвалентные металлы соответственно,

X – анион или анионообразующий катион (Mo, W, S, P, Si и т. д.),

NASICON – sodium (Na) super ionic conductor,

□ – катионная вакансия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Поиск новых функциональных твердофазных неорганических материалов на базе развития представлений о связях их структуры и свойств – одно из магистральных направлений современной химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения. Наибольшее внимание уделяется синтезу, изучению строения и свойств сложных оксидов, среди которых значимое место занимают молибдаты различного состава, постоянный интерес к которым поддерживается благодаря наличию у них широкого спектра функциональных свойств – каталитических, лазерных, нелинейно-оптических, сегнетоэлектрических, ионопроводящих и других. В последние два десятилетия произошел сдвиг центра внимания исследований с простых и двойных молибдатов на тройные, многие из которых впервые получены и охарактеризованы сотрудниками Байкальского института природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ) и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). К настоящему времени установлена принадлежность этой интенсивно исследуемой группы соединений, содержащих тетраэдрический молибдат-ион и три различных катиона, к более чем 30 структурным типам, значительная часть которых может проявлять свойства твердых электролитов, сегнетоэлектриков, люминесцентных или лазерных материалов.

Наиболее многочисленны тройные молибдаты, структура которых благоприятна для катионной проводимости [1]. К ним, в частности, относятся фазы переменного состава $A_{1-x}M_{1-x}R_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Ag}, M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, R = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$) типа NASICON с величинами ионной проводимости 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹см⁻¹ [2, 3], а также близкие по строению к натрий-ионному проводнику II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ [4] тройные молибдаты $\text{K}_{3+x}\text{Li}_{1-x}\text{M}_4(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$) и $\text{K}_3\text{NaM}_4(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$) [5, 6].

Практический интерес представляют и двойные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) со структурой аллюодита $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$ [7], обладающие заметной ионной проводимостью [8], а также рассматриваемые в качестве катодных материалов для Na-ионных аккумуляторов [9]. Переменный состав этих соединений делает их перспективными для различных модификаций, улучшающих функциональные свойства. Поэтому дальнейшее изучение тройных систем с молибдатами двухвалентных металлов, натрия и других щелочных элементов может представлять определенный интерес с точки зрения поиска новых твер-

дых электролитов. Помимо физико-химических аспектов изучения данных систем важное значение имеют рентгеноструктурные исследования образующихся в них соединений, дающие возможность получить точные кристаллохимические данные о глубоких взаимосвязях между составом, строением и свойствами фаз и помогает разрабатывать на основе этих знаний новые неорганические функциональные материалы.

Степень разработанности темы.

В последние годы получено множество тройных молибдатов со щелочными, двух-, трех- и четырехвалентными металлами, однако тройные молибдаты, содержащие наряду с двумя различными щелочными элементами двухвалентные металлы, получены сравнительно недавно при изучении тройных систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ [10], $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Cd}$ [11]) в ИНХ СО РАН. Тройные молибдаты из этой же группы соединений, содержащие в своем составе натрий, до сих пор были ограничены только $\text{K}_3\text{NaM}_4(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Co, Mg, Ni}$) [6].

В основу работы заложены данные о составах, строении и свойствах двойных натрийсодержащих молибдатов семейства аллюодита. Они показывают, что такие фазы являются перспективными натрий-ионными проводниками, свойствами которых можно управлять за счет усложнения состава и модификации структуры путем введения крупных катионов щелочных металлов. Различные типы и степени катионных замещений в аллюодитоподобных молибдатах дают возможность непрерывного изменения и оптимизации функциональных свойств. В рамках данной работы сочетаются методы химического поискового исследования, основанного на результатах физико-химического анализа тройных систем, с первичной характеристикой полученных соединений и изучением их функциональных свойств. Полученные результаты позволят оценить перспективы применения новых фаз в технике и сравнить их физико-химические свойства со свойствами известных натрийсодержащих соединений.

Цель настоящей работы заключалась в получении новых тройных молибдатов в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), изучении их фазовых равновесий, строения, свойств и оценки возможности их практического применения в качестве натрий-ионных проводников.

Для достижения этой цели были **решены следующие задачи:**

— синтез образцов тройных соединений и твёрдых растворов в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$);

- изучение фазовых равновесий в субсолидусных областях данных систем;
- изучение кристаллических структур, термической стабильности и электрофизических свойств полученных соединений из указанных систем;
- модификация составов и структур полученных соединений с целью повышения их ионной проводимости.

Научная новизна работы состоит в том, что

— впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусных областях тройных солевых систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), построены их триангуляции, определены протяженности областей твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов, в результате чего получены новые аллюодитоподобные тройные молибдаты $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn, Co}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$;

— обнаружено существование натрийсодержащего твердого раствора на основе двойного молибдата $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и цезийсодержащих твердых растворов на основе двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$) типа аллюодита;

— получены кристаллы и впервые определены структуры трех тройных молибдатов, 11 двойных молибдатов из ограняющих систем и твердых растворов на их основе, из которых структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ представляют новые структурные типы;

— на основе кристаллохимического анализа по методу валентных усилий и измерений электропроводности аллюодитоподобных двойных и тройных молибдатов показано, что данные фазы перспективны в качестве натрий-ионных проводников.

Практическая значимость работы.

Полученные данные о фазовых равновесиях, областях гомогенности, структуре и различных характеристиках соединений являются основой для дальнейших исследований и могут быть использованы в базах данных, справочниках, монографиях и курсах лекций по неорганической химии, химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедению. Структурные данные ряда полученных фаз внесены в базу данных неорганических структур (ICSD) и могут использоваться для поиска кристаллохимических закономерностей в ряду соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Результаты структурных исследований и изучения свойств $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn, Co}$), $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{4-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$) расширяют знания о кристаллохимии и взаимосвязях состав–структура–свойства в семействе соединений

типа аллюодита и могут служить базой для дизайна твердых электролитов с аналогичным строением.

Методология и методы диссертационного исследования.

Основными методами изучения твердофазного взаимодействия компонентов и физико-химического анализа тройных систем, определения кристаллографических и термических характеристик полученных соединений являлись порошковая рентгенография и дифференциальный термический анализ. Триангуляция субсолидусных областей систем проводилась методом "сигнификантных точек" [12]. Определение структур двойных и тройных молибдатов выполнено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, полученных либо по расплавной, либо по раствор-расплавной технологии. Кристаллохимический анализ возможных путей ионного транспорта осуществлялся по картам сумм валентных усилий катионов натрия, построенных с помощью специальных компьютерных программ. Исследования электрофизических свойств проведены на керамических образцах двухконтактным методом на частотах 10 Гц – 1 МГц.

На защиту выносятся:

— результаты исследования фазовых равновесий в субсолидусных областях тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$);

— условия синтеза и результаты определения основных физико-химических характеристик новых тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn, Co}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$, а также твердых растворов на основе двойных молибдатов $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$);

— результаты рентгеноструктурных исследований двойных и тройных молибдатов и их кристаллохимическая интерпретация;

— результаты кристаллохимического анализа возможных путей натрий-ионного транспорта, оцененного по картам сумм валентных усилий;

— результаты исследований электрофизических свойств полученных фаз и оценка возможности их применения в качестве натрий-ионных проводников.

Апробация работы: Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на восьми научных конференциях: School-conference of young scientists and specialists «Asian Priorities in Advanced Materials» (Novosibirsk, 2012); Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012); II Всероссийской молодежной научной конференции с международ-

ным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014); 9-м семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014); Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015); Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015 (Новосибирск, 2015); VIII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4 статьях, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, а также в 8 тезисах докладов всероссийских и международных конференций и школ.

Личный вклад автора заключался в подготовке и самостоятельном проведении большей части химических экспериментов, расшифровке кристаллических структур и их кристаллохимическом анализе, изучении электрофизических свойств. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов данной диссертационной работы определяется воспроизводимостью результатов твердофазного синтеза (фазовый состав образца воспроизводится при одинаковых условиях синтеза) и раствор-расплавной кристаллизации (кристаллы одного состава получены из разных опытов), согласием данных рентгенографии спеченных образцов и рентгеноструктурного анализа кристаллов, надежностью и точностью использованных методик и оборудования, применением комплекса различных современных и апробированных физико-химических методов исследования. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в научных журналах, в том числе входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения и четырех глав (литературный обзор, две главы экспериментальной части и обсуждение результатов), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 172 наименования, и приложения. Работа изложена на 139 страницах, содержит 65 таблиц (в том числе 28 таблиц Приложения) и 66 рисунков.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН в рамках бюджетных тем НИР Института по приоритетному направлению П.45 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов» и поддержана грантами РФФИ: 14-03-00298 «Дизайн сложнооксидных твердых электролитов на основе расчета карт сумм валентных усилий для мобильных ионов», 16-33-50140 «Синтез, строение и свойства натрийсодержащих тройных молибдатов семейства аллюодита», 17-03-00333 «Оптимизация состава катионных проводников на основе моделирования изоморфных замещений по методу валентных усилий».

Синтетические работы выполнены в лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН. Исследования полученных образцов выполнены в следующих лабораториях ИНХ СО РАН: лаборатории кристаллохимии (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ); лаборатории химии редких и платиновых металлов (термический анализ); лаборатории химии летучих, координационных и металлорганических соединений (элементный анализ кристаллов). Электрофизические измерения проведены на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва).

Автор выражает свою искреннюю благодарность своему руководителю д.х.н. С.Ф. Солодовникову – за всестороннюю помощь и поддержку, к.х.н. Е.С. Золотовой и к.х.н. З.А. Солодовниковой – за помощь в планировании и проведении экспериментальных работ, Е.М. Саранчиной – за помощь в проведении экспериментов, Н.И. Алфё-

ровой – за помощь в получении плотных керамик, О.В. Матвееву и к.х.н. И.В. Королькову – за съемку и обработку порошковых дифрактограмм, к.х.н. И.А. Гудковой и к.х.н. В.Ю. Комарову – за получение монокристалльных рентгенодифракционных данных, И.Ю. Филатовой и к.х.н. П.Е. Плюснину – за термический анализ образцов, к.ф-м.н. Б.М. Кучумову – за ЭДС исследования, д.х.н. Б.И. Лазоряку, д.ф-м.н. С.Ю. Стефановичу и к.х.н. Д.А. Белову – за помощь в изучении электрофизических свойств, д.х.н. Н.Г. Наумову и всем сотрудникам лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН – за обсуждение полученных результатов и помощь в работе. Автор глубоко благодарен другим своим соавторам и коллегам, а также многим другим людям, способствовавшим своим участием воплощению данного исследования в жизнь.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Настоящий обзор содержит сведения о синтезе, термической стабильности и строении соединений, являющихся компонентами выбранных в работе тройных систем, а также характеристики димолибдатов натрия и цезия, используемых для раствор-расплавной кристаллизации двойных и тройных молибдатов. Обзор состоит из трех основных частей. В первой части приведены данные о простых молибдатах и димолибдатах натрия и цезия, а также простых молибдатах магния, марганца, кобальта, никеля и цинка. Во второй части обзора дана информация о получении, термической стабильности и структуре соединений, которые образуются в двойных системах, ограничивающих выбранные нами тройные системы. В третьей части приведена информация по известным тройным молибдатам. В заключительном параграфе подводятся итоги литературного обзора и ставятся задачи диссертационной работы.

1.1. Простые молибдаты натрия и цезия

Простые молибдаты A_2MoO_4 ($A = Na, Cs$), как и другие молибдаты щелочных металлов, принадлежат к числу важнейших соединений молибдена. Они хорошо изучены, производятся промышленно, а при необходимости их легко синтезировать. Методы синтеза данных веществ можно разделить на три основные группы: 1) сплавление карбонатов или нитратов натрия или цезия с MoO_3 [13, 14]; 2) взаимодействие в водных растворах гидроксидов или карбонатов щелочных металлов и MoO_3 с последующей кристаллизацией A_2MoO_4 ($A = Na, Cs$) [13]; 3) твердофазное взаимодействие карбонатов или нитратов щелочных металлов с триоксидом молибдена [15–18]. Высокотемпературные методы синтеза относительно просты, но не всегда обеспечивают однофазность продукта вследствие летучести компонентов при повышенных температурах [13, 19] или образования полимолибдатов щелочных металлов в ходе твердофазного синтеза [17]. В табл. 1 приведены описанные выше и некоторые другие способы получения молибдатов щелочных металлов.

По данным термического анализа (табл. 2) и рентгенографии выше комнатной температуры Na_2MoO_4 имеет четыре модификации, а Cs_2MoO_4 – три (табл. 3). Оба молибдата плавятся без разложения и в расплавленном состоянии способны взаимодействовать

даже с благородными металлами, такими как иридий, платина, золото [20]. Молибдаты натрия и цезия хорошо растворимы в воде и сильно гигроскопичны. Обезвоженными их можно получить только выше 200°C [21].

Т а б л и ц а 1

Способы и условия синтеза простых молибдатов щелочных металлов

Исходные соединения	Методика синтеза	Т, °С	Время, ч	Ссылка
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Обезвоживание	100–130	—	[15]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Сплавление	—	—	[17]
$14\text{NaNO}_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Выпаривание водного раствора, прокаливание	100–110, 550	10	[22]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Отжиг	400	340	[23]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Отжиг	500	120	[24]
$\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Пиролиз	335–450	—	[25]
$2\text{CsCl} + \text{Ag}_2\text{MoO}_4$	Сплавление, выщелачивание водой, выпаривание	—	—	[26]
$\text{CsNO}_3 + \text{MoO}_3$	Сплавление	—	—	[27]
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Сплавление, перекристаллизация из водного раствора	900–1000, 20	0.5 —	[28]
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Отжиг	800	24	[16]
$2\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Отжиг	550–600, 850–900	10	[18]
$14\text{CsNO}_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Выпаривание водного раствора, прокаливание	100–110, 600	10	[22]
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Отжиг	400	340	[23]
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Сплавление, перекристаллизация из водного раствора	900–1000, 20	0.5 —	[28]
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Кристаллизация из водного раствора	70	—	[29]
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	Отжиг	850	—	[30]
$\text{Cs}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Пиролиз	310–390	—	[31]

Т а б л и ц а 2

Температуры полиморфных переходов и плавления молибдатов натрия и цезия

A_2MoO_4	Температуры полиморфных переходов, °С			Т. пл., °С	Ссылка
Na_2MoO_4	420	578	620	685	[32]
	445	575	625	685	[33]
	485	550	625	670	[34]
	460	590	632	690	[35]
	460	580	642	685	[36]
Cs_2MoO_4	—	445	525, 570	960	[19]
	—	455	564	933	[37]
	—	—	—	947	[38]

**Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций
молибдатов натрия и цезия при обычном давлении**

A_2MoO_4	Структурный тип	Пр. гр., Z	Т, °С	Параметры решетки			Ссылка
				a , Å	b , Å	c , Å	
Na_2MoO_4	β - K_2SO_4	$Pnam$, 4	500	7.76(1)	10.05(2)	—	[33]
	$MgAl_2O_4$	$Fd\bar{3}m$, 8	Комн.	8.99	—	—	[39]
	Шпинель	$Fd\bar{3}m$, 8	Комн.	9.108 ¹	—	—	[40]
	$MgAl_2O_4$	$Fd\bar{3}m$, 8	25	9.108	—	—	[41]
	Неизвестен	$Pbn2_1$, 12	563	10.88	7.17	17.33	[41]
	Тенардит	$Fddd$, 8	613	12.88 ¹	10.19	6.48	[41]
	α - K_2SO_4	$P6_3/mmc$, 2	664	5.934 ¹	—	7.549	[41]
Cs_2MoO_4	α - K_2SO_4	Гексаг., 2	700	6.828	—	8.980	[18]
	α - K_2SO_4	Гексаг., 2	610 ± 3	7.19(1)	—	9.26(1)	[30]
	β - K_2SO_4	$Pm\bar{3}n$, 4	Комн.	11.608(2) ¹	6.562(2)	8.510(1)	[29]
	β - K_2SO_4	$Pm\bar{3}n$, 4	25	6.551(2)	11.586(2)	8.499(2)	[28]
	β - K_2SO_4	Ромбич., 4	Комн.	8.493	11.583	6.532	[42]

¹ Изучена кристаллическая структура.

Более подробные сведения о свойствах молибдатов натрия и цезия приведены в монографии [21] и обзорах [43, 44].

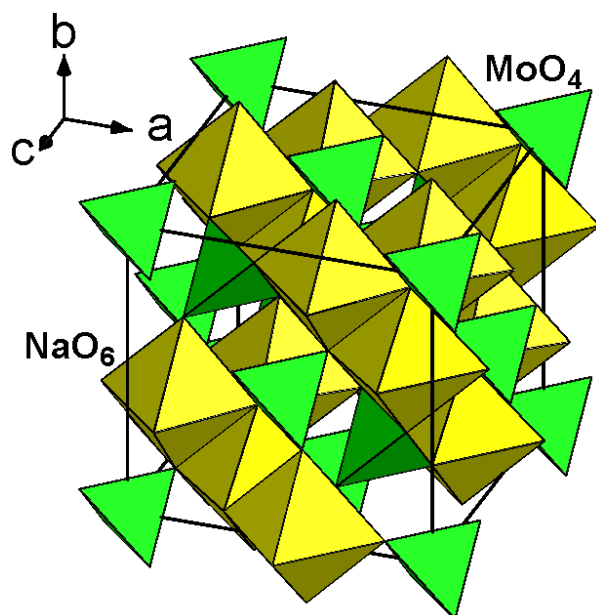


Рис. 1. Структура α - Na_2MoO_4 .

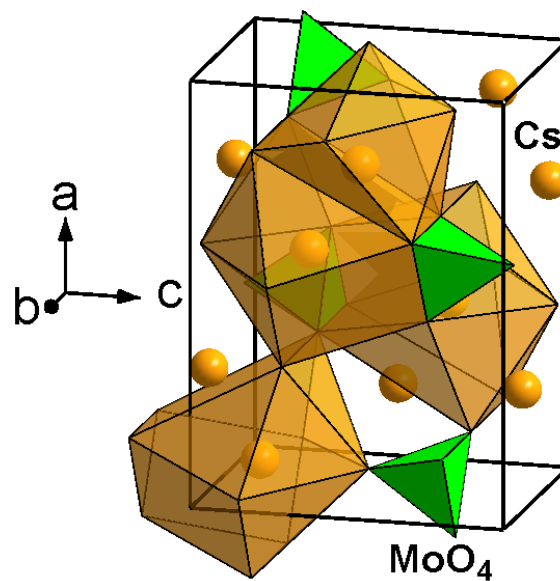


Рис. 2. Структура α - Cs_2MoO_4 .

Строение полиморфных модификаций молибдатов натрия и цезия достаточно хорошо изучено, все они содержат отдельные тетраэдрические анионы MoO_4^{2-} . При комнатной температуре $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ относится к структурному типу шпинели MgAl_2O_4 (рис. 1) [15], а $\alpha\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ имеет структуру типа арканита $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (рис. 2) [29].

1.2. Димолибдаты натрия и цезия

Димолибдаты натрия и цезия $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Cs}$) наиболее часто используются как низкоплавкие растворители для получения кристаллов простых и сложных натрий- и цезийсодержащих молибдатов методом спонтанной раствор-расплавной кристаллизации [45, 46]. Димолибдаты натрия и цезия плавятся конгруэнтно при 614 и 470°C соответственно [21]. Основными способами синтеза этих соединений являются сплавление смесей $\text{A}_2\text{CO}_3 + 2\text{MoO}_3$ или $\text{A}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$ и твердофазное взаимодействие карбоната или молибдата натрия или цезия с MoO_3 при температурах 400–550°C [21]. Кристаллографические данные для димолибдатов натрия и цезия приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Кристаллографические характеристики димолибдатов натрия и цезия

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки				Ссылка
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	<i>Cmca</i> , 8	7.164	11.837	14.713	—	[47]
$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	<i>P2₁/c</i> , 8	15.5580(5)	15.1794(5)	7.2252(2)	90.0059(11)	[48]

1.3. Простые молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка

Молибдаты MMoO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) хорошо изучены, разработаны методы их синтеза, налажен промышленный выпуск. Основными способами получения являются: 1) твердофазное взаимодействие термически неустойчивых солей или оксидов двухвалентных металлов с MoO_3 (для получения молибдатов марганца и кобальта возможно использование оксидов этих металлов и в других степенях окисления) [49–63]; 2) осаждение гидратированных молибдатов двухвалентных металлов при сливании водных растворов соли двухвалентного металла и молибдата щелочного металла или аммония с последующей сушкой и прокаливанием [51, 58, 63–71]. Растворный метод сложен

технологически и требует точного соблюдения диапазонов рН и температур водных растворов, поэтому основным лабораторным способом получения является более простой и доступный метод твердофазного синтеза. Температуры твердофазного синтеза молибdates двухвалентных металлов на воздухе приведены в табл. 5. Кроме того, разработаны методики синтеза некоторых молибdates двухвалентных металлов через комплексы-предшественники [72, 73].

Т а б л и ц а 5

Температуры твердофазного синтеза $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) на воздухе

Исходные вещества	Температура начала реакции, °С	Интервал интенсивного взаимодействия, °С	Ссылки
$\text{MgO} + \text{MoO}_3$	—	425–650	[49]
	—	200–500	[54]
	—	600–650	[55]
	250–300	500–600	[59, 60]
$\text{MgCO}_3 + \text{MoO}_3$	—	>700	[55]
$\text{MnO}_2 + \text{MoO}_3$	450	—	[50]
	—	415–790	[54]
	—	480–600	[57]
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$	460	—	[50]
	—	500–600	[57, 60]
	—	450–550	[83]
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{MoO}_3$	>600	—	[57]
$\text{MnCO}_3 + \text{MoO}_3$	>400	480–600	[57]
$\text{CoO} + \text{MoO}_3$	—	300–800	[54]
	350–360	480–600	[59]
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{MoO}_3$	440	—	[50]
	—	540–640	[56]
$\text{NiO} + \text{MoO}_3$	—	200–750	[54]
	400–540	600–680	[59]
$\text{ZnO} + \text{MoO}_3$	—	320–520	[52]
	400	600–700	[53, 60]
	—	280–500	[54]
	230	400–550	[59]
$\text{ZnCO}_3 + \text{MoO}_3$	—	320–520	[52]

По имеющимся литературным данным, MnMoO_4 при нормальном давлении не претерпевает полиморфных превращений, а $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) имеют по две модификации [51, 63, 65, 68, 70, 74]. В зависимости от условий получения и режимов термической обработки CoMoO_4 , помимо двух стабильных модификаций, образует не-

сколько промежуточных между ними по строению метастабильных форм [68, 75, 76]. Характерной особенностью полиморфных превращений $\beta \rightarrow \alpha$ в массивных образцах CoMoO_4 и NiMoO_4 является их взрывообразный характер [54, 68, 77], связанный со значительными изменениями структуры и объема элементарной ячейки (около 6 %) [51]. Строение всех стабильных модификаций $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) может быть описано в рамках четырех структурных типов (табл. 6): $\alpha\text{-MnMoO}_4$ (рис. 3) [78], $\alpha\text{-CoMoO}_4$ (рис. 4) [79], $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ (рис. 5) [80] и NiWO_4 (рис. 6) [81]. По данным [65], низкотемпературная форма V-ZnMoO_4 типа NiWO_4 , получаемая при термолизе $\text{ZnMoO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, может содержать воду. Также, модификации $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) со структурой типа NiWO_4 можно получить при высоком давлении или в гидротермальных условиях [51, 62, 71, 82]. Температуры полиморфных превращений и плавления $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) приведены в табл. 7, а их кристаллографические данные даны в табл. 8.

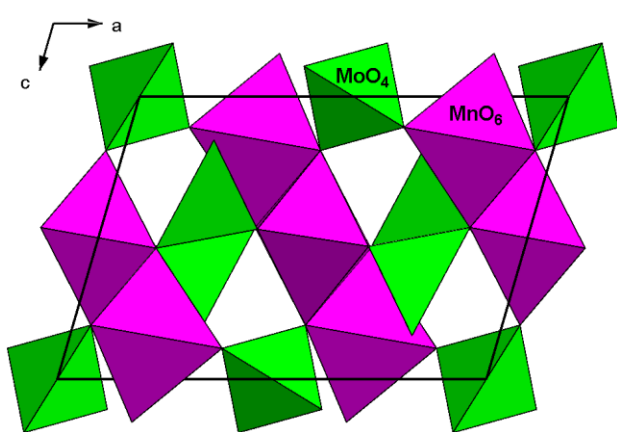


Рис. 3. Структура $\alpha\text{-MnMoO}_4$.

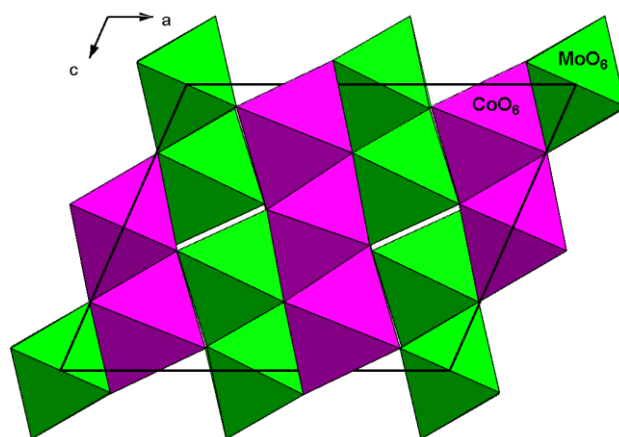


Рис. 4. Структура $\alpha\text{-CoMoO}_4$.

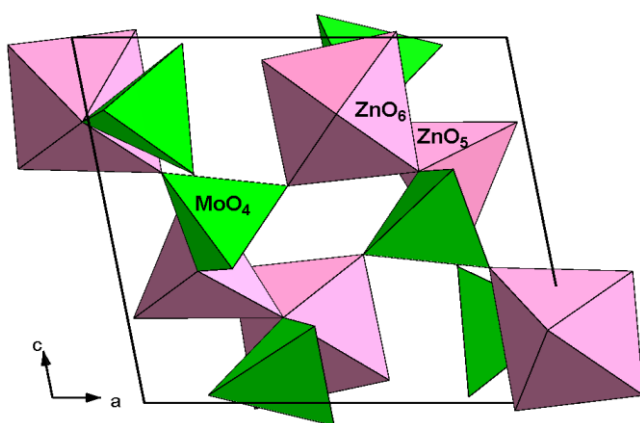


Рис. 5. Структура $\alpha\text{-ZnMoO}_4$.

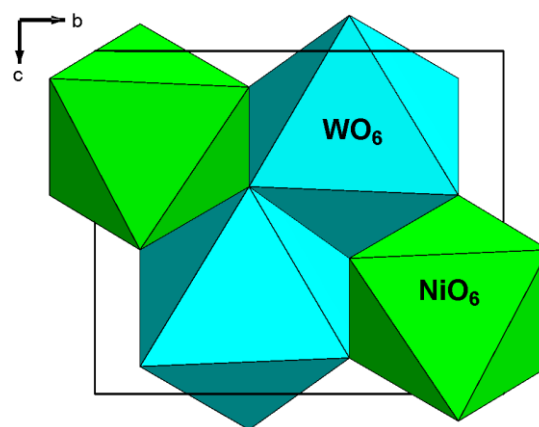


Рис. 6. Структура NiWO_4 .

Молибдаты магния, марганца и кобальта плавятся конгруэнтно [59, 61, 77], а молибдат никеля – инконгруэнтно [59, 61], причем процесс плавления данных соединений осложняется высокой летучестью компонентов расплава [77]. Данные о характере плавления молибдата цинка противоречивы [59, 80, 88, 89], хотя его кристаллы можно получить из стехиометрического расплава [80, 93].

Молибдаты $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) плохо растворимы в воде и хорошо – в минеральных кислотах, а молибдат цинка растворяется в водном растворе аммиака [53, 60, 65]. Более детальные данные о синтезе, росте кристаллов, строении и свойствах этих соединений представлены в работах [21, 43].

Т а б л и ц а 6

Характеристики структур молибдатов магния, марганца, кобальта, никеля и цинка

Структурный тип	Фаза	Особенности строения
$\alpha\text{-MnMoO}_4$ (моноклинный)	$\beta\text{-CoMoO}_4$ [51], $\beta\text{-NiMoO}_4$ [51], $\alpha\text{-MnMoO}_4$ [78], $\beta\text{-MgMoO}_4$ [84]	MO_6 -октаэдры, соединены по общим ребрам в четверки и далее по вершинам с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас
$\alpha\text{-CoMoO}_4$ (моноклинный)	$\alpha\text{-CoMoO}_4$ [79], $\alpha\text{-NiMoO}_4$ [85]	MO_6 - и MoO_6 -октаэдры, соединены по общим ребрам в трехмерный каркас, производный от структуры NaCl
$\alpha\text{-ZnMoO}_4$ (триклинный)	$\alpha\text{-MgMoO}_4$ [70], $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ [80]	MO_6 -октаэдры и MO_5 -бипирамиды, соединены по общим ребрам в тройки и далее по вершинам с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас
NiWO_4 (моноклинный)	B-ZnMoO_4 [65]	Два вида зигзагообразных лент из связанных ребрами MO_6 - или MoO_6 -октаэдров, соединены между собой по вершинам в трехмерный каркас

Т а б л и ц а 7

Температуры плавления и полиморфных переходов $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)

$M\text{MoO}_4$	Т. п/п, °C	Т. пл., °C	Ссылка	$M\text{MoO}_4$	Т. п/п, °C	Т. пл., °C	Ссылка
MgMoO_4	—	1330	[59]	CoMoO_4	—	1300	[77]
	600–700	—	[70]		500	—	[86]
	—	1375	[77]	NiMoO_4	610	1310 ¹	[59]
MnMoO_4	—	1100 ²	[58]		705	1325 ¹	[61]
	—	1200	[61]		720	—	[63]
	—	1100	[77]		602	—	[74]
	—	1130 ²	[87]	ZnMoO_4	740	1015	[59]
CoMoO_4	450	1180	[59]		540	1015 ²	[65]
	405	1175	[61]		—	1125	[80]
	510	—	[63]		—	1050 ²	[87]
	400	1240 ²	[68]		—	985 ¹	[88]
	407	—	[74]	—	990	[89]	

¹ Плавление инконгруэнтное.

² Характер плавления не установлен.

Кристаллографические характеристики молибдатов магния, марганца, кобальта, никеля и цинка при обычном давлении

Фаза	Структ. тип	Пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки						Ссылка
			<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , °	β , °	γ , °	
α -MgMoO ₄	α -ZnMoO ₄	Трикл., 6	9.651	6.920	8.354	101.70	96.47	106.90	[70]
β -MgMoO ₄	α -MnMoO ₄	<i>C2/m</i> , 8	10.278	9.291	7.027	—	106.90	—	[51]
		<i>C2/m</i> , 8	10.292	9.309	7.041	—	106.97	—	[70]
		<i>C2/m</i>, 8	10.273(3)	9.288(3)	7.025(2)	—	106.96	—	[84]
		<i>C2/m</i> , 8	10.289	9.285	7.034	—	106.87	—	[86]
α -MnMoO ₄	α -MnMoO ₄	<i>C2/m</i> , 8	10.498	9.532	7.156	—	106.17	—	[51]
		<i>C2/m</i>, 8	10.469(5)	9.516(5)	7.143(5)	—	106.28(10)	—	[78]
		<i>C2/m</i>, 8	10.491(1)	9.5297(9)	7.1574(7)	—	106.333(4)	—	[90]
α -CoMoO ₄	α -CoMoO ₄	<i>C2/m</i> , 8	9.712	8.865	7.666	—	114.03	—	[51]
		<i>C2/m</i> , 8	9.708(1)	8.863(1)	7.639(1)	—	114.01(5)	—	[62]
		<i>C2/m</i> , 8	9.501(5)	8.897(4)	7.751(6)	—	113.83	—	[75]
		<i>C2/m</i>, 8	9.666(8)	8.854(8)	7.755(8)	—	113.8(2)	—	[79]
		<i>C2/m</i> , 8	9.670(5)	8.853(2)	7.755	—	113.67(2)	—	[91]
β -CoMoO ₄	α -MnMoO ₄	<i>C2/m</i> , 8	10.21	9.31	7.01	—	106.4	—	[51]
		<i>C2/m</i> , 8	10.213	9.268	7.022	—	106.94	—	[86]
α -NiMoO ₄	α -CoMoO ₄	<i>C2/m</i> , 8	9.592	8.755	7.665	—	114.24	—	[51]
		<i>C2/m</i> , 8	9.491(1)	8.686(1)	7.646(1)	—	114.12(5)	—	[62]
		<i>C2/m</i>, 8	9.566(1)	8.734(1)	7.649(1)	—	114.22(1)	—	[85]
		Монокл., 8	9.555	8.744(1)	7.693(2)	—	113.75	—	[91]
β -NiMoO ₄	α -MnMoO ₄	<i>C2/m</i> , 8	10.13	9.28	7.02	—	107.2	—	[51]
α -ZnMoO ₄	α -ZnMoO ₄	Трикл., 6	9.720	6.976	8.385	101.80	96.70	106.90	[65]
		<i>P</i> $\bar{1}$, 6	9.625(15)	6.965(10)	8.373(15)	103.28(15)	96.30(15)	106.72(15)	[78]
		<i>P</i> $\bar{1}$, 6	6.9661(6)	8.3705(8)	9.6850(9)	96.736(7)	106.871(7)	101.728(7)	[92]
B-ZnMoO ₄	NiWO ₄	<i>P2/c</i> , 2	4.704	5.754	4.912	—	90.1	—	[65]

Примечание: Жирным выделены данные, полученные при расшифровке кристаллических структур.

1.4. Двойная система $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$

Система $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ впервые изучена методами термического и рентгенофазового анализов в работах [33, 94]. По этим данным, система эвтектическая с ограниченными твердыми растворами на основе полиморфных модификаций Cs_2MoO_4 и Na_2MoO_4 (рис. 7). При понижении температуры твердые растворы распадаются по эвтектической схеме. Согласно [95], в системе образуется одно соединение $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, которое при 390°C претерпевает обратимый полиморфный переход, а при 510°C инконгруэнтно плавится.

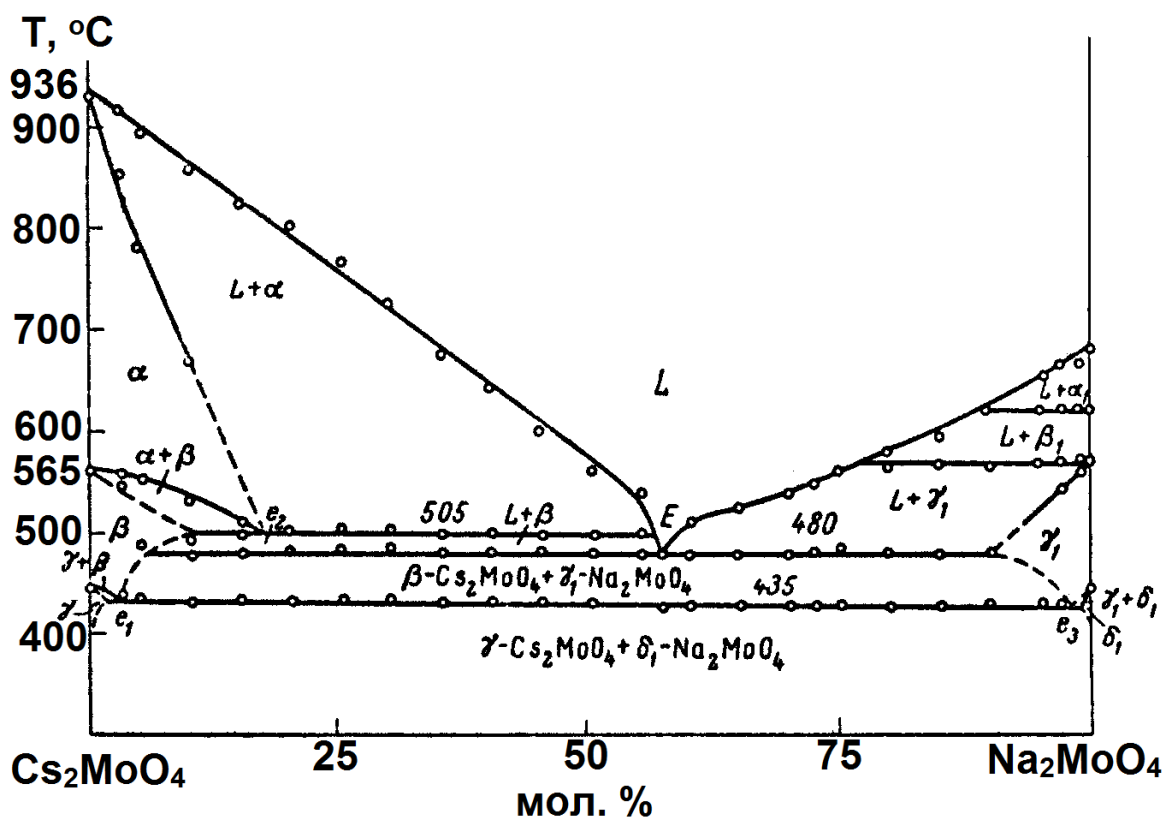


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ [33].

По рентгенографическим данным [95], соединение $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ кристаллизуется в структуре, подобной глазериту $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 8). Основу его структуры составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся SO_4 -тетраэдров и NaO_6 -октаэдров, которые разделены прослойками из координационных полиэдров кати-

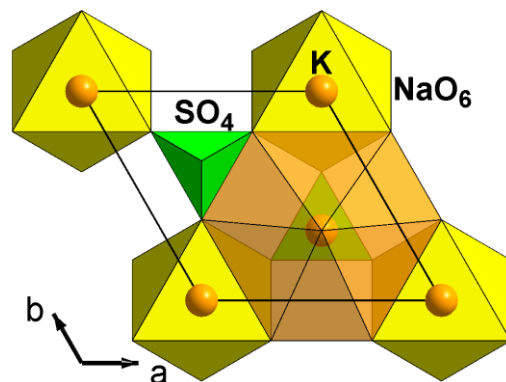


Рис. 8. Структура $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$.

онов калия двух сортов с КЧ = 12 и 10. Двойной молибдат $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ легко обводняется на воздухе и образует кристаллогидраты [95, 96].

1.5. Двойные молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка с натрием

Для систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) характерно образование нестехиометрических двойных молибдатов, что объясняется близостью ионных радиусов Na^+ и M^{2+} и гетеровалентным замещением по схеме $2\text{Na}^+ \rightarrow M^{2+} + \square$ (\square – катионная вакансия) [97]. Примеры фазовых диаграмм систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}$) приведены на рис. 9–11.

Для двойных молибдатов двухвалентных металлов с натрием известны структурные типы ромбического $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, моноклинного $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$ (аллюодит) и триклинного $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [98, 99]. В этих структурах выделяются трехмерные каркасы из соединенных общими вершинами MoO_4 -тетраэдров и MO_6 -октаэдров, где по M -позициям размещаются в основном атомы двухвалентных металлов. Октаэдры MO_6 образуют в соединениях типа аллюодита (рис. 12) и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ (рис. 13) сочлененные по ребру пары, а в структурах типа $\text{NaCo}_{2.31}(\text{MoO}_4)_3$ – более сложные постройки в виде колонок $M_3\text{O}_6$ -октаэдров и ажурных стенок из $M_2\text{O}_6$ -октаэдров (рис. 14). В стенках MO_6 -октаэдры объединяются по общим вершинам и ребрам, а в колонках – по граням. Пустоты в тетраэдро-октаэдрических каркасах всех трех типов заполнены в основном катионами натрия. В двойных молибдатах типа $\text{NaCo}_{2.31}(\text{MoO}_4)_3$ такие катионы имеют тригонально-призматическую координацию, а в структурах типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ – тригонально-бипирамидальную и октаэдрическую. В аллюодитоподобных соединениях ионы Na^+ располагаются в октаэдрических полостях, сильно искаженных октаэдрах и в пустотах в форме искаженного двухшапочного куба [97, 100] (позиции Na(1), Na(2) и Na(3) соответственно на рис. 12).

Оцененные по данным [103] границы областей гомогенности образующихся в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) двойных молибдатов приведены в табл. 9, а их основные кристаллографические и термические характеристики даны в табл. 10, в которую включены данные для некоторых калий-содержащих твердых растворов на основе двойных молибдатов.

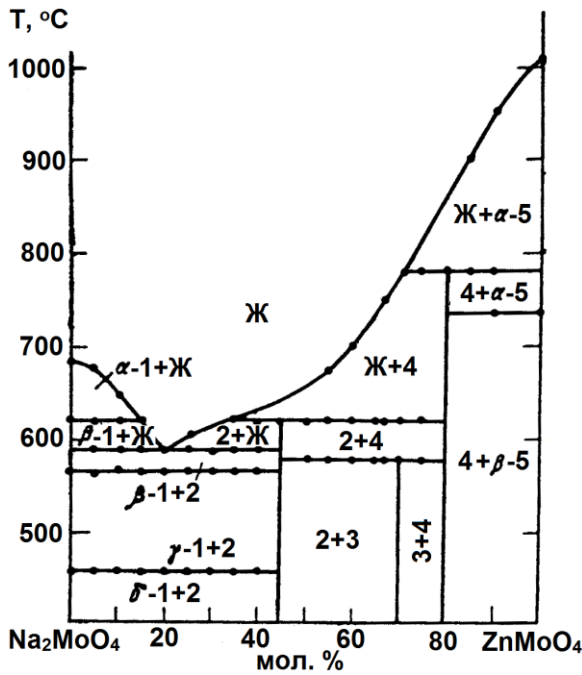


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ [60]. Обозначения:
 1 – Na_2MoO_4 , 2 – $\text{Na}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$,
 3 – $\text{Na}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$,
 4 – $\text{Na}_2\text{Zn}_4(\text{MoO}_4)_5$, 5 – ZnMoO_4 .

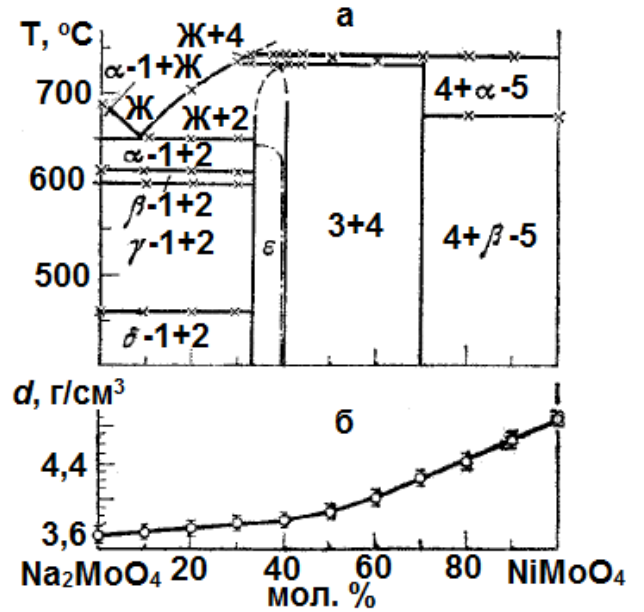


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NiMoO}_4$ (а) и зависимость плотности состав при 20°C (б) [101]. Обозначения:
 1 – Na_2MoO_4 , 2 – $\text{Na}_{2.67}\text{Ni}_{0.67}(\text{MoO}_4)_2$,
 3 – $\text{Na}_{2.4}\text{Ni}_{0.8}(\text{MoO}_4)_2$, 4 – $\text{Na}_{1.86}\text{Ni}_{2.07}(\text{MoO}_4)_3$,
 5 – NiMoO_4 ; ε – твердые растворы между 2 – 3.

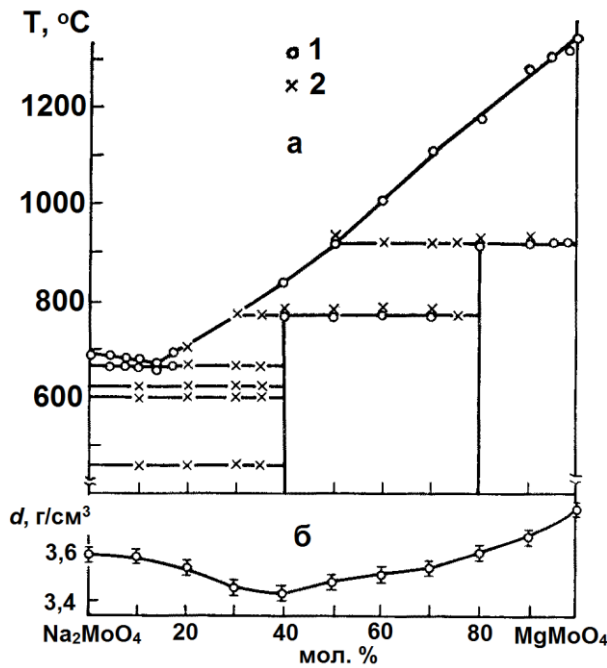


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4$ 1 – данные визуально-политермического анализа; 2 – данные дифференциально-термического анализа (а) и зависимость плотности от состава при 20°C (б) [102].

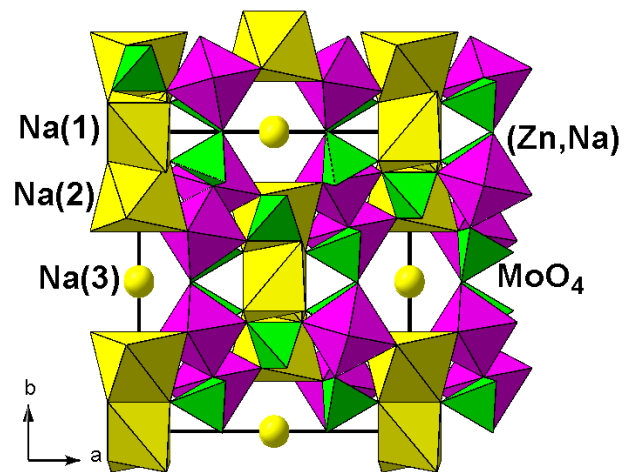


Рис. 12. Вид структуры $\text{Na}_{2.2}\text{Zn}_{0.9}(\text{MoO}_4)_2$ типа аллюодита вдоль оси *c* [97].

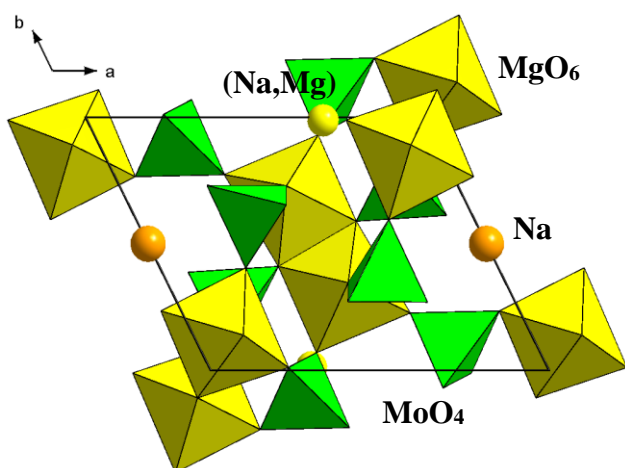


Рис. 13. Проекция структуры $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ вдоль оси c .

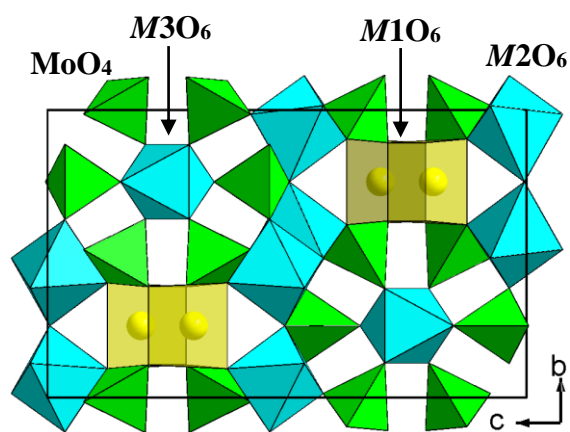


Рис. 14. Проекция структуры типа $\text{NaCo}_{2.31}(\text{MoO}_4)_3$ на плоскость (100).

Т а б л и ц а 9

Области гомогенности двойных молибдатов натрия и двухвалентных металлов [103]

Двухвалентный металл	$\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ типа альюодита	$\text{Na}_{2-2y}\text{M}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{2-2z}\text{M}_{2+z}(\text{MoO}_4)_3$ типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$
$M = \text{Mg}$	$0.05 \leq x \leq 0.35$ (55–65 мол. %) Т. пл. 770°C	—	$0.10 \leq z \leq 0.40$ (20–30 мол. %)
$M = \text{Mn}$	$0.05 \leq x \leq 0.50$ (50–65 мол. %) Т. пл. 660–730°C	$0.19 \leq y \leq 0.28$ (24–27 мол. %) Т. п/п. 555°C	$0.13 \leq z \leq 0.37$ (21–29 мол. %) Т. пл. 855–880°C
$M = \text{Co}$	$0.05 \leq x \leq 0.30$ (57–65 мол. %)	$0.05 \leq y \leq 0.25$ (25–32 мол. %) Т. п/п. 670°C	$0.10 \leq z \leq 0.40^1$ (20–30 мол. %)
$M = \text{Ni}$	$0.05 \leq x \leq 0.30$ (57–65 мол. %) Т. пл. 735°C	$0 \leq y \leq 0.10$ (30–33 мол. %) Т. пл. 745°C	—
$M = \text{Zn}$	$0.10 \leq x \leq 0.40^2$ (53–63 мол. %) Т. пл. 620°C	$0.10 \leq y \leq 0.20^3$ (27–30 мол. %) Т. п/п. 580°C	$0.10 \leq z \leq 0.45^1$ (18–30 мол. %) Т. пл. 780°C

Примечание: В скобках указаны мол. % Na_2MoO_4 .

¹ Закалка от 700°C.

² Закалка от 550°C.

³ Закалка от 500°C.

Двойные молибдаты натрия с рассматриваемыми двухвалентными металлами обычно получают методом твердофазного синтеза из смесей оксидов (карбонатов) соответствующих металлов или простых молибдатов [98, 99] при температурах 450–750°C в течение 50–250 ч. Найдено, что твердофазное взаимодействие между молибдатами натрия и марганца при пониженных температурах имеет сложный характер. Так, появление $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ после отжига при 390–410°C смеси молибдатов натрия

Кристаллографические данные и температуры инконгруэнтного плавления двойных молибдатов натрия с Mg, Mn, Co, Ni и Zn

Фаза	Пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки				Т. пл., ±10°C	Ссылки
		a, Å	b, Å	c, Å	α, β, γ, °		
Na _{2.40} Mg _{0.80} (MoO ₄) ₂	C2/c, 6	12.68	13.54	7.139	β = 112.12(1)	770	[102]
Na ₂ Mg ₄ (MoO ₄) ₅	P 1, 1.25	10.37	8.880	6.845	103.5(2), 100.8(7), 111.4(2)	915	[102]
Na ₂ Mg ₅ (MoO ₄) ₆	P $\bar{1}$, 1	10.575	8.617	6.845	103.4(2), 102.6(7), 112.3(7)	—	[104]
Na _{1.92} Mg _{2.04} (MoO ₄) ₃	P $\bar{1}$, 2	6.9660(7)	8.6352(8)	10.2501(8)	106.938(1), 106.825(1), 103.206(1)	—	[105]
K _{0.13} Na _{3.87} Mg(MoO ₄) ₃	C2/c, 4	12.9325(8)	13.5537(9)	7.1627(6)	β = 112.212(9)	700	[106]
Na _{3.9} Mn _{1.05} (MoO ₄) ₃	C2/c, 4	12.691(6)	13.749(8)	7.239(3)	β = 112.40(1)	660	[99]
Na _{3.0} Mn _{1.5} (MoO ₄) ₃	C2/c, 4	12.746(4)	13.667(6)	7.190(2)	β = 112.37(2)	730	[99]
Na _{1.50} Mn _{2.25} (MoO ₄) ₃	Pnma, 4	5.319(1)	10.905(3)	18.350(6)	—	—	[99]
Na _{1.65} Mn _{2.175} (MoO ₄) ₃	P $\bar{1}$, 2	7.083(3)	8.822(4)	10.771(5)	113.10(1), 102.06(1), 103.24(1)	880	[99]
Na _{1.67} Mn _{2.17} (MoO ₄) ₃	P $\bar{1}$, 2	7.1072(7)	8.8120(8)	10.4330(9)	106.501(9), 105.361(9), 102.756(8)	—	[107]
KNa ₅ Mn ₃ (MoO ₄) ₆	C2/c, 2	12.8943(8)	13.6295(9)	7.1809(7)	β = 112.437(5)	—	[108]
NaCo _{2.31} (MoO ₄) ₃	Pnma, 4	5.245	10.778	18.017	—	—	[109]
Na ₂ Co ₅ (MoO ₄) ₆	P $\bar{1}$, 1	10.59	8.64	6.98	103.4(6), 102.6(6), 112.2(4)	—	[104]
Na ₄ Co(MoO ₄) ₃	C2/c, 4	12.8770(8)	13.4384(9)	7.1292(7)	β = 112.072(6)	—	[110]
K _{0.4} Na _{3.6} Co(MoO ₄) ₃	C2/c, 4	12.8054(8)	13.5328(9)	7.1888(6)	β = 112.239(8)	—	[111]
Na _{2.67} Ni _{0.67} (MoO ₄) ₂	P $\bar{1}$, 3	9.389	9.117	7.195	103.8(2), 105.85(), 93.8(6)	735	[101]
Na _{2.40} Ni _{0.80} (MoO ₄) ₂	C2/c, 6	12.66	13.46	7.139	β = 111.9(6)	735	[101]
Na _{1.86} Ni _{2.07} (MoO ₄) ₃	Cmcm, 12	31.76	18.33	5.245	—	745	[101]
Na _{2.20} Zn _{0.90} (MoO ₄) ₂	C2/c, 6	12.587(2)	13.621(3)	7.138(1)	β = 112.34(2)	618	[112]
Na ₂ Zn(MoO ₄) ₂	Pnma, 6	5.21	10.77	17.85	—	614	[113, 114]
Na _{1.80} Zn _{2.10} (MoO ₄) ₂	Pnma, 4	5.227	10.80	18.04	—	—	[98, 115, 116]
Na ₂ Zn ₄ (MoO ₄) ₅	P 1, 1.25	10.21	8.589	6.984	104.4(5), 102.9(7), 106.3(3)	780	[98, 115, 116]
Na ₂ Zn ₅ (MoO ₄) ₆	P $\bar{1}$, 1	10.70	8.61	6.99	102.8(3), 103.3(6), 112.7(5)	—	[104]
Na _{0.5} Zn _{2.75} (MoO ₄) ₃	P $\bar{1}$, 2	6.983	8.594	10.825	65.8(7), 66.1(9), 78.1(7)	—	[117]
Na _{2.20} Zn _{0.90} (MoO ₄) ₂	C2/c, 4	12.62	13.66	7.159	β = 112.16	620	[97]
Na ₂ Zn ₅ (MoO ₄) ₆	P $\bar{1}$, 1	10.70(3)	8.61(2)	6.99(1)	102.8(1), 103.3(1), 112.7(1)	—	[104]
Na _{1.80} Zn _{2.10} (MoO ₄) ₃	Pnma, 4	5.227	10.80	18.04	—	575	[98]
Na _{0.5} Zn _{2.75} (MoO ₄) ₃	P $\bar{1}$, 2	6.983	8.594	10.825	65.8(7), 66.1(9), 78.1(7)	—	[117]

и марганца свидетельствует об идущей реакции вытеснения $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{MnMoO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{MnO}$ с последующим окислением MnO до $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Более приемлемыми для твердофазного синтеза двойных натрий-марганцевых молибдатов являются повышенные температуры (500–600°C). [99]. Низкотемпературные методы получения двойных молибдатов натрия и двухвалентных металлов не разработаны, известны лишь примеры синтеза их водных растворов $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [118] и $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [71], дегидратацией которых [71, 119] можно приготовить соответствующие безводные соединения.

Кристаллы двойных молибдатов натрия и двухвалентных металлов размером до нескольких миллиметров получают медленным охлаждением (3–15 град/ч) как расплавов соединений [97, 98, 117], так и их растворов в расплавах хлорида [109, 120], молибдата [102, 118] или димолибдата [104] натрия от 630–1200°C [97, 113, 114, 120]. При раствор-расплавной кристаллизации в качестве шихты кроме двойных молибдатов [104] используют также смеси Na_2MoO_4 с хлоридом [109, 120], молибдатом [102] или оксидом [114] двухвалентного металла. Большинство двойных молибдатов натрия и двухвалентных металлов плавится инконгруэнтно при 580–880°C (табл. 10), а ромбические $\text{Na}_{2-2y}\text{M}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) распадаются в твердом состоянии на смеси моноклинной и триклинной фаз при 555, 670 и 580°C соответственно [103, 116].

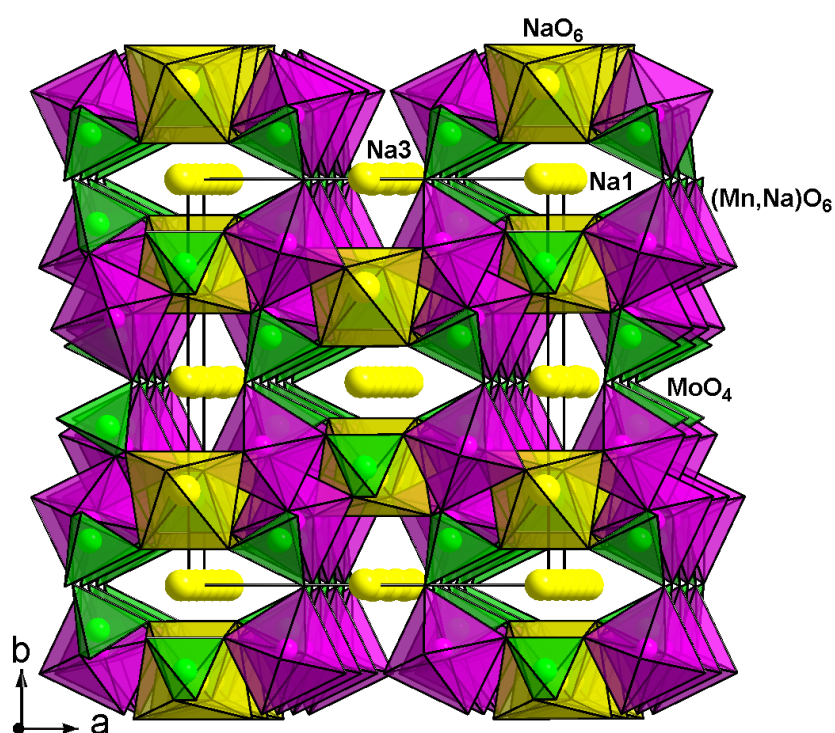


Рис. 15. Каналы в структуре $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ типа аллюодита, идущие вдоль оси c .

Для нескольких двойных молибдатов натрия с магнием и цинком изучена ионная проводимость [112, 121, 122]. Наилучшие результаты среди фаз системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ показал $\text{Na}_{2.20}\text{Zn}_{0.90}(\text{MoO}_4)_2$ типа аллюодита ($\sigma = 2.34 \cdot 10^{-3}$ См/см при 500°C , $E_a = 0.63$ эВ [122]). Это объясняется наличием в структуре аллюодита каналов, по которым осуществляется транспорт ионов натрия [123] (рис. 15). Структура аллюодита допускает обширные возможности для замещения катионов [7, 124], что позволяет таким образом управлять изменением ионопроводящих свойств и создавать новые твердые электролиты.

1.6. Двойные молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка с цезием

Данные двойные молибдаты имеют стехиометрические составы из-за большой разницы в размерах катионов цезия и двухвалентных металлов. В системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) образуются двойные молибдаты $\text{Cs}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ со структурой типа лангбейнита [103, 125–133], а в системе с молибдатом цинка обнаружены три соединения: $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ (типа $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ [103, 134]), $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [103, 125, 130–132, 135–137]. Два последних соединения имеют оригинальное строение, однако изучена только структура $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [135, 136]. Фазовые диаграммы систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) приведены на рис. 16–18, а основные характеристики перечисленных двойных молибдатов – в табл. 11.

В структурах двойных молибдатов типа лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [138] и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ образуются трехмерные каркасы из соединенных вершинами MoO_4 -тетраэдров и кислородных полиэдров двухзарядных катионов: MO_6 -октаэдров или ZnO_4 -тетраэдров для $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ (рис. 19 и 20). В данных структурах координационные полиэдры двухзарядных катионов изолированы, что создает свободное пространство, подходящее для крупных катионов Cs^+ . В структуре $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ [134] тригональные бипирамиды MnO_5 вместе с MoO_4 -тетраэдрами составляют слои, между которыми расположены крупные катионы рубидия (рис. 21). Необычной чертой строения $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ является разупорядочение мостиковых MoO_4 -тетраэдров по двум равновероятным ориентациям.

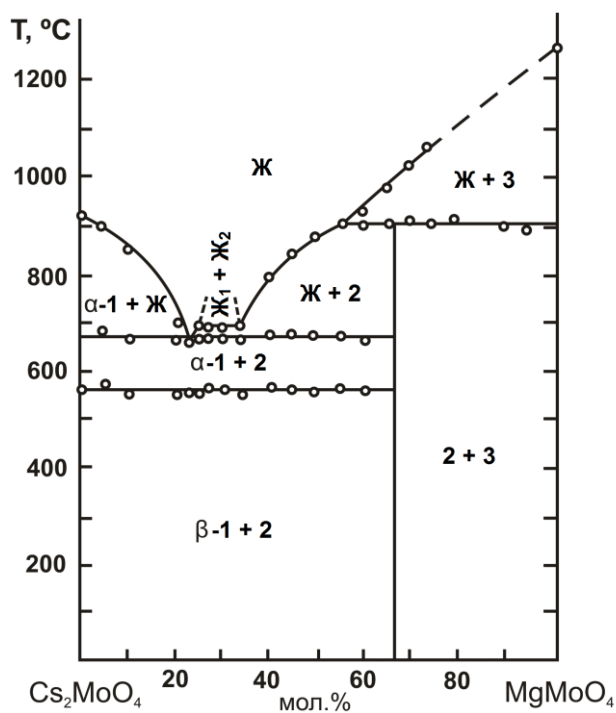


Рис. 16. Фазовая диаграмма системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4$ [139]. Обозначения: 1 – Cs_2MoO_4 , 2 – $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, 3 – MgMoO_4 .

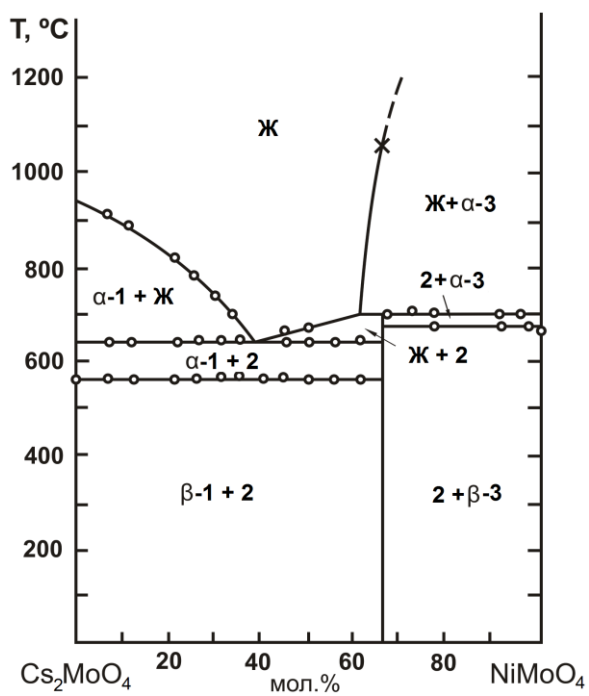


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-NiMoO}_4$ [125]. Обозначения: 1 – Cs_2MoO_4 , 2 – $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, 3 – NiMoO_4 .

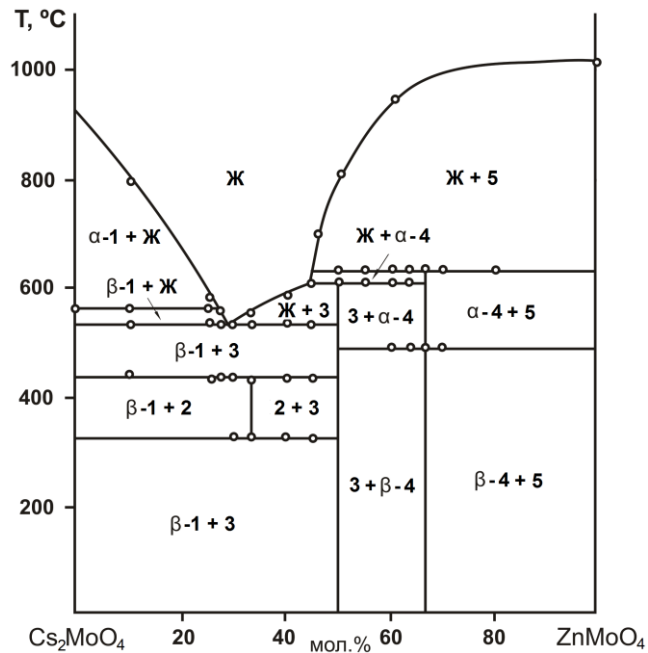


Рис. 18. Фазовая диаграмма системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ [116]. Обозначения: 1 – Cs_2MoO_4 , 2 – $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, 3 – $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$, 4 – $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, 5 – ZnMoO_4 .

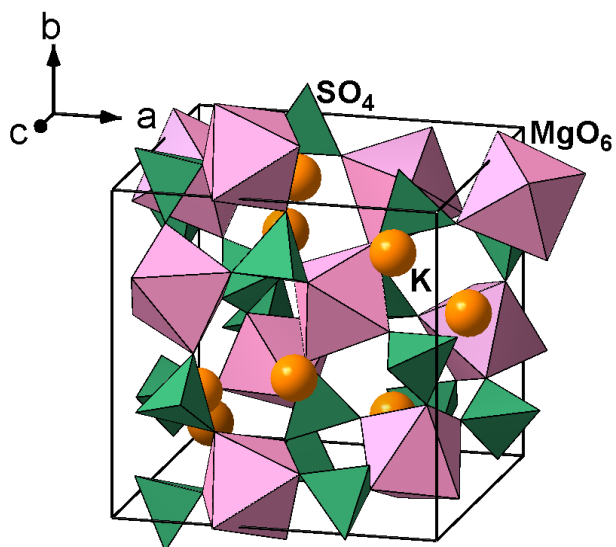


Рис. 19. Общий вид структуры лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [138].

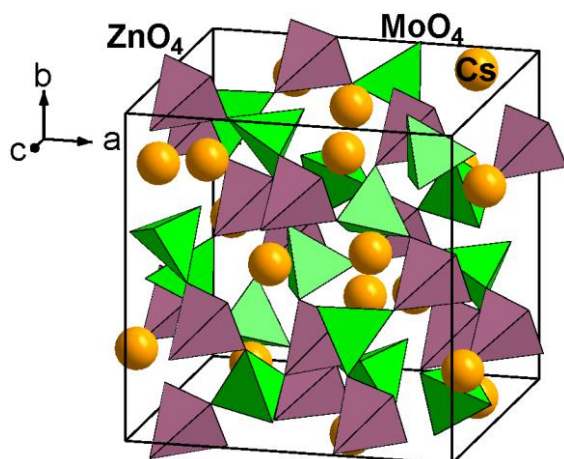


Рис. 20. Общий вид структуры $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [135, 136].

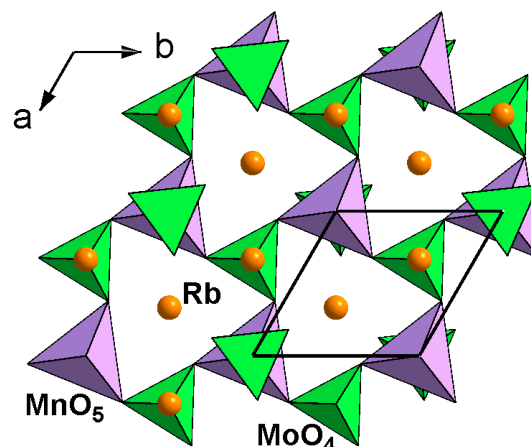


Рис. 21. Проекция одного слоя структуры $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ на плоскость (001) [134].

Т а б л и ц а 11

Кристаллографические и термические характеристики двойных молибдатов цезия с магнием, марганцем, кобальтом, никелем и цинком

Фаза	Пр. гр., Z	Параметры решетки			Т. пл., °C	Ссылки
		a , Å	b , Å	c , Å		
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	$P2_13, 4$	10.858(1)	—	—	—	[127]
	$P2_13, 4$	10.859(1)	—	—	910	[128]
	$P2_13, 4$	10.85	—	—	905	[129]
$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$P2_13, 4$	11.050(1)	—	—	820	[103, 126,
	$P2_13, 4$	11.033(1)	—	—	—	[127]
	$P2_13, 4$	11.003(1)	—	—	850	[128]
$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$P2_13, 4$	10.830(5)	—	—	750	[103]
	$P2_13, 4$	10.844(1)	—	—	—	[127]
	$P2_13, 4$	10.794(1)	—	—	740	[128]
$\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$	$P2_13, 4$	10.749(1)	—	—	—	[127]
	$P2_13, 4$	10.715(1)	—	—	700	[128]
	$P2_13, 4$	10.75	—	—	700 ¹	[129]
$\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$	$P\bar{6}2c, 2$	6.347(3)	—	23.80(1)	—	[103]
	—	—	—	—	320 / 440 ²	[137]
$\alpha\text{-Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$	$Pnna, 4$	5.752(2)	5.989(2)	31.71(1)	120, 200	[103]
$\beta\text{-Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$	$I4_1/amd, 4$	5.9405 ³	—	31.994(4)	540	[103]
	Монокл.	—	—	—	230 / 610	[131, 132,
$\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	$I\bar{4}3d, 2$	12.259(3)	—	—	490 / 640	[125, 128]
	$I\bar{4}3d, 2$	12.278(2)	—	—	—	[135]
	$I\bar{4}3d, 2$	12.259(1)	—	—	—	[136]

¹ Разложение в твердой фазе.

² Границы существования фазы.

³ Параметры измерены при 300°C.

Двойные молибдаты в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) получают твердофазными реакциями из простых молибдатов при $350\text{--}550^\circ\text{C}$ в течение $50\text{--}200$ ч [119, 126, 128, 129, 132, 134, 137]. $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно приготовить отжигом стехиометрической смеси карбоната цезия, MgO и MoO_3 при $450\text{--}600^\circ\text{C}$ [128, 140].

Спонтанной кристаллизацией (главным образом из раствора в расплаве $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) получены кристаллы $\text{Cs}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [21, 129–131] и цезий-цинковых молибдатов [21, 131 135–137] размерами до нескольких миллиметров. Растворы-расплавы, нагретые до $600\text{--}880^\circ\text{C}$ и выдержанные в течение $10\text{--}70$ ч, охлаждали со скоростями $2\text{--}10$ град/ч [21, 126, 129, 135]. В качестве шихты использовались как смеси оксидов [128] или простых молибдатов [126, 137], так и синтезированные двойные молибдаты [126, 130]. Соотношения шихты и растворителя варьируются в интервале $2:1\text{--}1:3$ [126, 130]. Также известно, что кристаллы $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ можно получить при кристаллизации стехиометрического расплава [136].

Термическая устойчивость рассматриваемых двойных молибдатов невелика: большинство из них плавится инконгруэнтно при $540\text{--}910^\circ\text{C}$ (табл. 11), а $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ распадаются в твердом состоянии на $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NiMoO}_4$ [129] и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ [137] соответственно. Относительно узкий температурный интервал существования характерен для $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, который имеет нижнюю температурную границу существования [125, 137]. Известно, что плавление цезий-марганцевых молибдатов происходит с выделением $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [126], а данные о продуктах плавления других двойных молибдатов в литературе отсутствуют. Примечательной особенностью обладает система $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{MgMoO}_4$ [139], для которой обнаружено расщепление компонентов в жидкой фазе.

Двойные молибдаты магния, марганца, кобальта, никеля и цинка с цезием гигроскопичны и неустойчивы по отношению к воде, легко растворяются в минеральных кислотах, а при нагревании и в воде, нерастворимы в органических растворителях [21].

Для двойного молибдата $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и удельного сопротивления ρ [122]. При 230°C зафиксирован аномальный характер ϵ , $\text{tg}\delta$ и ρ , однако на термограмме аномалии отсутствуют, из чего сделан вывод о наличии фазового перехода второго рода. При исследовании в поляризованном свете обнаружено, что кристаллы $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ разбиты на домены. Сегнетоэластические домены в $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$

весьма подвижны и легко переключаются под действием малых механических напряжений и упругих деформаций, возникающих за счет температурного градиента в кристалле.

Для некоторых двойных молибдатов цезия и двухвалентных металлов со структурой лангбейнита изучены зависимости ϵ и ρ от температуры [122]. Установлено, что все они обладают смешанной проводимостью с преобладанием электронной составляющей. Результаты исследования физических свойств кубического кристалла $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$ позволяют рассматривать его как пьезоэлектрик, в котором присутствует направленная акустическая мода продольной волны вдоль направления оси третьего порядка [141].

1.7. Тройные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов

Синтез и изучение молибдатов, как и любых других химических соединений, продвигается по пути усложнения их состава. Простые молибдаты известны с XIX века, а изучение двойных молибдатов щелочных и трехвалентных металлов началось еще в 1960-х годах. Изучение фазообразования в молибдатных тройных системах, исследование существующих в них новых соединений и формирование класса тройных молибдатов начаты в 1980-х годах научной школой чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева (Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ). Этот коллектив внес наиболее значимый вклад в развитие данной области неорганической химии. Первые работы в этом направлении были связаны с исследованием фазовых равновесий в системах $A_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$; $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Ca, Sr, Ba}$; $R = \text{Al, Ga, In, Sc, Cr, Fe, Y, Ln, Bi}$) и изучением строения и свойств обнаруженных в них соединений [2].

На настоящий момент число известных тройных молибдатов превышает 500, что существенно больше количества тройных сульфатов, фосфатов, ванадатов и других соединений, содержащих тетраэдрический оксоанион и три различных катиона. Показано, что тройные молибдаты принадлежат к более чем 30 структурным типам [1, 2]. Наиболее важные в практическом плане типы структур тройных молибдатов приведены в табл. 12 [1]. Для таких соединений ожидается наличие оптических, люминесцентных, лазерных, диэлектрических и ионопроводящих свойств.

Одними из наиболее интересных являются тройные молибдаты со структурой типа NASICON, для которой благодаря наличию сообщающихся ионопроводящих каналов

Структурные типы функционально значимых тройных молибдатов [1]

Структурный тип	Пр. гр.	Представители	Возможное применение
NASICON	$R\bar{3}c$	$\text{Na}_{2-x}\text{A}_2\text{Sc}_{2(1-x)}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) ($A = \text{Zn, Cd, Mg}$), $\text{Na}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0-0.1 \leq x \leq 0.2-0.5$) ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $R = \text{Fe, Cr}$), $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0-0.1 \leq x \leq 0.4-0.5$) ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $R = \text{Sc, Al}$), $\text{K}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0-0.2 \leq x \leq 0.3-0.6$) ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $R = \text{Yb, Lu, Sc}$), $\text{K}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.2-0.35$) ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$, $R = \text{In}$; $A = \text{Mg, Mn}$, $R = \text{Fe, Cr}$)	Твердые электролиты
Моноклинно искаженный NASICON	$C2$	$\text{Rb}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg}$, $R = \text{Lu, Sc}$; $A = \text{Mn}$, $R = \text{Tm-Lu, Sc}$, $0 \leq x \leq 0.2-0.3$; $A = \text{Co}$, Ni , $R = \text{Tm-Lu, Sc}$)	Электронные проводники
$\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$	$P\bar{1}$	$\text{NaA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $R = \text{In, Fe, Cr, Al}$); $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $R = \text{Sc, Al}$)	Твердые электролиты
$\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	$R3c$	$\text{K}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Cd, Mn, Co, Zn, Cu, Mg, Ni, Fe}$; Zr, Hf), $\text{Ti}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Fe}$), $\text{Ti}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu}$), $\text{M}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{K, Tl, Rb}$)	Твердые электролиты
$\text{K}_5\text{InHf}(\text{MoO}_4)_6$	$R\bar{3}c$	$\text{K}_5\text{InHf}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Rb}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$), $\text{K}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu, Y}$), $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Bi, Ce, Nd}$), $\text{Ti}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Cr, Al}$)	Твердые электролиты
$\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$	$P6_3$	$\text{Rb}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Fe, Al, In, Sc}$), $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Al, In, Sc, Cr, Ga, Fe}$)	Твердые электролиты, нелинейно-оптические материалы
$\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	$C2/c$	$\text{K}_2\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Rb}_{1.34}\text{Na}_{3.66}\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Cs}_{0.34}\text{Na}_{4.66}\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	Твердые электролиты
$\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$	$P2_12_12_1$	$\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Zn, Cu}$; Zr, Hf)	Сегнетоэлектрики
$\text{KA}(\text{MoO}_4)_2$	$P\bar{3}m1$	$\text{KA}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mn, Co, Zn, Cu, Mg, Ni}$, Zr ; $A = \text{Mn, Co, Zn, Mg}$, Zr, Hf), $\text{CsA}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Cd, Mn, Co, Zn, Mg}$, Zr, Hf)	Активные оптические среды, сцинтилляторы, люминофоры, сегнетоэлектрики
$\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$	$C2/c$	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$), $\text{CuKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Gd, Tb}$), $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{K}$, $R = \text{Bi, Nd-Lu, Y}$; $M = \text{Tl}$, $R = \text{Bi, Ce-Eu}$; $M = \text{Rb}$, $R = \text{Bi, La-Eu}$)	Люминесцентные, лазерные материалы, твердые электролиты
$\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$	$P2_1/n$	$\text{KBaLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Lu, Y}$), $\alpha\text{-KSrLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu, Y}$), $\text{RbBaNd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CsBaLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Er}$)	Люминесцентные, лазерные материалы
$\text{II-Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	$\text{K}_{3+x}\text{Li}_{1-x}\text{A}_4(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Co, Mn, Mg}$; $x = 0-0.3$)	Твердые электролиты, ионообменные материалы
$\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	$I\bar{4}3d$	$\text{LiM}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Rb}$, $A = \text{Zn}$; $M = \text{Cs}$; $A = \text{Co, Zn}$), $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Tl}$, $R = \text{Al}$; $M = \text{Rb}$, $R = \text{Ga, Al}$; $M = \text{Cs}$, $R = \text{Fe, Ga, Al}$)	Твердые электролиты, нелинейно-оптические материалы, сцинтилляторы

характерны потенциальные суперионные свойства. Из этой группы тройных молибдатов наибольшей проводимостью 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹см⁻¹ [1, 142] обладают $\text{Na}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}; \text{R} = \text{Sc}, \text{Al}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Cr}$), что, вероятно, связано с наиболее подходящим для транспорта размером ионов Na^+ . Недавно получены серебрясодержащие тройные молибдаты со структурой типа NASICON. Величины их проводимости и энергий активации характерны для суперионного состояния и близки к аналогичным параметрам лучших из известных натрий-ионных проводников [1]. Возможной ионной проводимостью обладают и другие группы тройных молибдатов (табл. 12).

Самое близкое отношение к настоящей диссертационной работе имеют тройные системы, содержащие два молибдата щелочных металлов и молибдат двухвалентного металла. Систематические исследования систем с молибдатами лития, тяжелых щелочных металлов (калия, рубидия, цезия), магния, марганца, кобальта, никеля и цинка начаты в ИНХ СО РАН около 15 лет назад. В результате получены и изучены десять тройных молибдатов, характеристики которых даны в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Кристаллографические данные, плотности и температуры плавления тройных молибдатов лития и двухвалентных металлов с калием, рубидием и цезием [1, 6]

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см ³		Т. пл., °С
			изм.	выч.	
$\text{K}_{3.11}\text{Li}_{0.89}\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.3541(2),$ $c = 19.7338(4)$	3.34	3.34	730 ¹
$\text{K}_{3.07}\text{Li}_{0.93}\text{Mn}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.5896(3),$ $c = 19.9773(8)$	3.53	3.53	720
$\text{K}_{3.14}\text{Li}_{0.86}\text{Mn}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.607(2),$ $c = 19.992(4)$	—	3.52	—
$\text{K}_{3.30}\text{Li}_{0.70}\text{Co}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.4391(3),$ $c = 19.891(1)$	3.65	3.69	710 ¹
$\text{K}_3\text{NaNi}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.2790(2),$ $c = 19.7589(4)$	—	—	720
$\text{K}_3\text{NaMg}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.4528(2),$ $c = 19.8894(3)$	—	—	750
$\text{K}_3\text{NaCo}_4(\text{MoO}_4)_6$	$R \bar{3}c, 6$	$a = 14.4638(1),$ $c = 19.8369(3)$	—	—	530 ¹
$\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$	$I \bar{4}3d, 4$	$a = 11.902(1)$	4.05	4.07	580
$\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$	$I \bar{4}3d, 4$	$a = 12.2239(2)$	4.22	4.23	740 ²
$\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$	$I \bar{4}3d, 4$	$a = 12.2100(1)$	4.27	4.29	690

¹ Соединение разлагается в твердой фазе на $\text{K}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$.

² Соединение разлагается в твердой фазе на $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ и CsLiMoO_4 .

В тройных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mn, Co, Mg}$) найдены ромбоэдрические тройные молибдаты $\text{K}_{3+x}\text{Li}_{1-x}\text{A}_4(\text{MoO}_4)_6$, родственные по строению к натрий-ионному проводнику II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ [1, 5]. Основой этих структур служат трехмерные каркасы из тетраэдров MoO_4 и кислородных октаэдров вокруг катионных позиций $M1$, $M2$ и $M3$. В больших пустотах каркасов расположены ионы калия, занимающие свою позицию наполовину и имеющие $KЧ = 9$ (рис. 22). Существование дефектов в позиции калия и родство структур исследованных соединений с твердым электролитом II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ позволяют предполагать наличие у них повышенной ионной проводимости и ионообменных свойств [5].

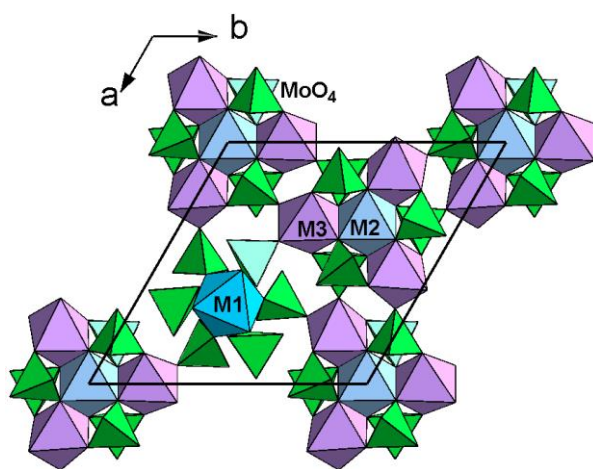


Рис. 22. Фрагмент структуры ромбоэдрических $\text{K}_{3+x}\text{Li}_{1-x}\text{M}_4(\text{MoO}_4)_6$ ($M^{2+} = \text{Mg, Mn, Co}$)

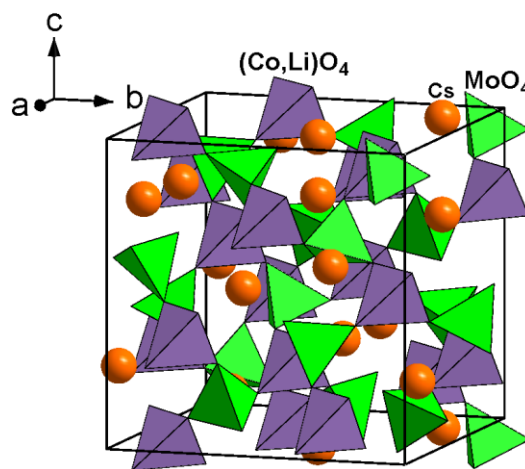


Рис. 23. Общий вид структуры $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$

В системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($A = \text{Rb, Cs; M} = \text{Co, Zn}$) обнаружены тройные молибдаты $\text{A}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($A = \text{Rb, Cs}$) и $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$ (рис. 23), обладающие структурами, родственными $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$. Это соединение обладает уникальным составом, что объясняется частичной дефектностью позиций цинка в его структуре. Имеющиеся вакансии можно полностью занять двух- и трехзарядными катионами совместно с ионами Li^+ , согласно схем $\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Li}^+$ и $2\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{R}^{3+}$. Данные возможности воплощаются в изоструктурных $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ кубических тройных молибдатах $\text{A}_3\text{LiM}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($AM = \text{RbZn, CsZn, CsCo}$) с неупорядоченным размещением M^{2+} и Li^+ по позициям цинка и тетрагональных $\text{A}_3\text{Li}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($AR = \text{TlAl, RbGa, RbAl, CsFe, CsGa, CsAl}$) с полностью упорядоченным расположением катионов R^{3+} и Li^+ . Фазы из обеих групп обладают нецентросимметричным строением и открытой каркас-

ной структурой, что делает их перспективными при создании материалов нелинейной оптики и разработки новых твердых электролитов [1, 5].

Также важно отметить недавно обнаруженные в тройных системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--RMO}_4$ ($R = \text{Sc, Fe, In}$) молибдаты $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ [6], структуры которых родственны аллюодиту. В табл. 14 приведены кристаллографические данные для этих соединений. Ромбическая или псевдоромбическая метрика ячеек тройных молибдатов возникает из-за некоторого взаимного сдвига слоев по сравнению с моноклинным аллюодитом (пр. гр. $C2/c$), что может быть связано с наличием катионов цезия между слоями. Особенности строения данной группы тройных молибдатов позволяют считать ее не разновидностью структурного типа аллюодита, а отдельным, хотя и близко родственным, структурным семейством. Исследование ионопроводящих свойств аллюодитоподобных тройных молибдатов показало, что данные соединения претерпевают обратимые фазовые переходы I рода, сопровождаемые скачкообразным увеличением проводимости. Выше температур фазовых переходов электропроводность достигает значений $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ См/см, что дает возможность рассматривать $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Sc, Fe, In}$) как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью [8, 143].

Т а б л и ц а 14

Кристаллографические данные тройных молибдатов $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Sc, Fe, In}$) [6]

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры решетки
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P2_12_12_1, 2$	$a = 28.6452(6), b = 14.0043(3), c = 12.6482(2) \text{ \AA}$
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P \bar{1}, 2$	$a = 12.5814(5), b = 13.8989(5), c = 28.4386(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.108(2), \beta = 90.064(2), \gamma = 90.020(2)^\circ$
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{In}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P2_1/c, 4$	$a = 12.6392(2), b = 21.4601(4),$ $c = 14.0313(3) \text{ \AA}, \beta = 90.017(1)^\circ$

Таким образом, имеющиеся сведения о тройных молибдатах щелочных и двухвалентных металлов свидетельствуют об их существенной практической значимости как перспективных функциональных материалов с ионопроводящими, лазерными, сегнетоактивными и иными свойствами. Наиболее видное место среди этой группы соединений занимают фазы со структурами типа NASICON, $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$, $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, которые рассматриваются как потенциальные твердые электролиты.

Это подчеркивает необходимость дальнейшего расширения и детального изучения этого класса химических соединений и исследования их электрофизических свойств.

1.8. Анализ литературных данных и постановка задач диссертационной работы

Литературный обзор показывает, что изучению фазообразования и свойств соединений в двойных системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) посвящено значительное число публикаций. Таким образом можно составить достаточно полное представление о простых и двойных молибдатах, которые являются исходными компонентами для исследованных в данной работе тройных систем. Для всех этих соединений характерно наличие в структуре изолированных MoO_4 -тетраэдров (кроме низкотемпературных форм молибдатов кобальта и никеля со структурой типа $\alpha\text{-CoMoO}_4$, где присутствуют MoO_6 -октаэдры), что позволяет считать их типичными двойными солями [115], а соответствующие системы – типичными солевыми.

Ключевые особенности фазообразования и строения двойных молибдатов в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$, известные к началу выполнения настоящей диссертации, можно выразить следующим образом:

1. В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$ образуется единственное стехиометрическое инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$.

2. В системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) существуют инконгруэнтно плавящиеся двойные молибдаты со структурами типа ромбического $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, моноклинного аллюодита $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$ и триклинного $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Все данные двойные молибдаты обладают достаточно широкими областями гомогенности из-за близости ионных радиусов катионов Na^+ и M^{2+} и возможности гетеровалентного замещения по схеме $2\text{Na}^+ \rightarrow M^{2+} + \square$, что позволяет рассчитывать на наличие областей гомогенности в выбранных тройных системах.

3. В системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$) образуются стехиометрические двойные молибдаты $\text{Cs}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ типа лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. В цезий-цинковой системе известны три соединения: $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ типа $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ неизвестного строения и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, однако определена только структура $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

4. Строение двойных молибдатов, образующихся в обсуждаемых двойных системах изучено не полностью. Не получены монокристалльные данные для $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, многих двойных молибдатов натрия и двухвалентных металлов, а также для $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$.

Достаточная изученность фазообразования в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), которые являются ограничивающими для тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), может служить базисом для исследования последних. В то же время некоторые двойные молибдаты с этими элементами пока еще структурно не охарактеризованы.

Тройные молибдаты, содержащие натрий и цезий наряду с магнием, марганцем, кобальтом, никелем и цинком до начала наших исследований не были известны. Наиболее близкое отношение имеют к ним тройные молибдаты лития и двухвалентных металлов, которые могут иметь как сходство по фазообразованию и строению соединений, так и отличия, ввиду заметной разницы ионных радиусов катионов лития и натрия.

В соответствии с целями данного исследования (см. введение) и проведенным обзором литературы были поставлены следующие задачи диссертационной работы:

1. Исследование фазообразования и фазовых равновесий в субсолидусных областях систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$).

2. Получение кристаллов двойных и тройных соединений, образующихся в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$).

3. Изучение кристаллических структур и некоторых физико-химических свойств тройных и двойных молибдатов из указанных систем, установление взаимосвязей состав – структура – свойства.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический эксперимент в рамках настоящей работы проведен в Лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, рентгенографические и рентгеноструктурные исследования выполнены в Лаборатории кристаллохимии того же института. Измерения электропроводности выполнены на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

2.1. Исходные вещества. Твердофазный синтез

В качестве реактивов использовали MoO_3 и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», Na_2MoO_4 , MgMoO_4 , MnMoO_4 , NiMoO_4 и ZnMoO_4 – «ч.», а также Cs_2CO_3 – «ос. ч.». Все реактивы высушивали в сушильном шкафу при 200°C в течение суток (затем некоторые прокаливали в муфельной печи при $400\text{--}650^\circ\text{C}$ в течение 20–40 ч для удаления остатков влаги), проверяли их однофазность с помощью РФА. Для дальнейшей работы использовали вещества, рентгенографические характеристики которых удовлетворяли литературным данным.

Способом получения всех исходных соединений являлся метод твердофазного синтеза, наиболее часто используемый для получения простых и сложных молибдатов. При таком способе приготовления химическая реакция происходит благодаря диффузионному массопереносу от зерен одного реагента к зернам другого. Способствующие диффузии факторы ускоряют реакцию: тщательный помол исходной смеси, периодическая гомогенизация, повышение температуры, участие в процессе газовой или жидкой фазы и другие. Ключевые достоинства метода – простота и надежность контроля валового состава, а недостатками являются многоступенчатость и длительность синтеза из-за диффузных затруднений [60, 144–146].

Молибдат и димолибдат цезия готовили отжигом стехиометрических смесей Cs_2CO_3 и MoO_3 при температурах $550\text{--}600$ и 450°C , соответственно. Молибдат кобальта получали отжигом стехиометрической смеси MoO_3 и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при ступенчатом повышении температуры от 250 до 600°C . Двойные молибдаты получали из стехиометрических смесей соответствующих простых молибдатов. Следует отметить особен-

ность синтеза $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, который существует в узком интервале температур 320–440°C, вне этой температуры он разлагается в твердой фазе. Поэтому после каждого отжига спёк закачивали на воздухе. Условия твердофазного синтеза и температуры плавления всех соединений приведены в табл. 15.

Т а б л и ц а 15

Условия синтеза и температуры плавления исходных молибдатов

Соединение	Т/время отжига, °С/ч	Т. пл., °С	Соединение	Т/время отжига, °С/ч	Т. пл., °С
Na_2MoO_4	550–600/50	687	$\text{Na}_{1.26}\text{Mn}_{2.37}(\text{MoO}_4)_3$	620–655/320	880
Cs_2MoO_4	550–600/50	930	$\text{Na}_{1.46}\text{Mn}_{2.28}(\text{MoO}_4)_3$	500–550/200	555 ²
$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	450/50	470	$\text{Na}_{1.62}\text{Mn}_{2.19}(\text{MoO}_4)_3$	500–550/200	555 ²
MgMoO_4	600/100	1375	$\text{Na}_{1.74}\text{Mn}_{2.13}(\text{MoO}_4)_3$	620–655/320	880
MnMoO_4	550/100	1100	$\text{Na}_{3.0}\text{Mn}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$	650/200	730
CoMoO_4	250–600/250	1180	$\text{Na}_{3.9}\text{Mn}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	650/200	660
NiMoO_4	600/100	1325	$\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{2.25}(\text{MoO}_4)_3$	650/180	820
ZnMoO_4	500–600/50	1010	$\text{Na}_{1.9}\text{Co}_{2.05}(\text{MoO}_4)_3$	650/180	820
$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$	420/160	510	$\text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	650/200	780
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	600/170	910	$\text{Na}_{3.9}\text{Co}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	650/200	780
$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	550/200	820	$\text{Na}_{1.8}\text{Ni}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	500–580/200	745
$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	570/180	750	$\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)$	500–580/200	745
$\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$	550/200	700	$\text{Na}_{3.9}\text{Ni}_{1.05}(\text{MoO}_4)$	500–580/200	735
$\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$	380–390/200	440 ¹	$\text{Na}_{3.4}\text{Ni}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	500–580/200	735
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$	550/120	620	$\text{Na}_{1.10}\text{Zn}_{2.5}(\text{MoO}_4)_3$	520–580/200	780
$\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	550/150	645	$\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	550–600/200	780
$\text{Na}_{1.2}\text{Mg}_{2.4}(\text{MoO}_4)_3$	550–600/150	780	$\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	550–570/200	580 ²
$\text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	550–600/150	780	$\text{Na}_{1.6}\text{Zn}_{2.2}(\text{MoO}_4)_3$	550–570/200	580 ²
$\text{Na}_{3.3}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3$	630–650/200	770	$\text{Na}_{3.2}\text{Zn}_{1.4}(\text{MoO}_4)_3$	550–590/300	620
$\text{Na}_{3.9}\text{Mg}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	630–650/200	770	$\text{Na}_{3.8}\text{Zn}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	550–590/300	620

¹ Температура разложения в твердой фазе

² Температура полиморфного перехода

2.2. Исследование фазовых равновесий в тройных системах

Исследование фазообразования и фазовых равновесий в субсолидусных областях систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) производили по результатам РФА отожженных до равновесного состояния образцов. На базе этих данных проводили триангуляцию системы, то есть разбиение ее на вторичные тройные системы. Для триангуляции тройных систем, содержащих двойные соединения более чем в одной ограничивающей системе, применяется метод «пересекающихся разрезов» [144, 145]. Суть этого метода триангуляции состоит в изучении фазового состава точек пересечения всевозможных разрезов, соединяющих фигуративные точки компонентов и двойных соединений. Из двух пересекающихся разрезов квазибинарным, т.е. принадлежащим двойной системе, является тот, компоненты которого присутствуют в образце, соответствующему точке пересечения, а другой разрез будет неквазибинарным. Проверка всех точек пересечения разрезов тройной системы позволяет выявить все квазибинарные разрезы, если в системе не образуются тройные соединения. Если же тройные соединения образуются, то они фиксируются в точках пересечения, которые прилегают ко вторичным системам с участием данных веществ, что дает возможность приблизительно определить их области существования в концентрационном треугольнике.

Так как исследуемые нами системы содержат по 3–4 двойных соединения переменного состава, число точек пересечения разрезов в них довольно велико (более ста для системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$, см. рис. 24), что делает их изучение методом «пересекающихся разрезов» весьма трудоемким. Вследствие этого была использована оптимизированная модификация данного метода, а именно метод «сигнификантных точек» [12]. Метод основан на том, что изучаются не все точки пересечения разрезов, а минимально необходимый их набор, по которому можно однозначно построить триангуляцию. Состав точек пересечения разрезов рассчитывали аналитически по методике [146], учитывая, что в точке пересекаются как минимум два разреза. По этой методике исходные компоненты всех разрезов, пересекающихся в этой точке, нужно представить в виде гипотетических суммарных реакций, которые нужно уравнивать.

Образцы, составы которых соответствовали точкам пересечения разрезов, готовили из соединений, их составляющих, причем каждый образец готовили двумя способами (из каждого разреза, содержащего точку). Образцы отжигали при температурах 420–480°C в течение 150–200 ч с промежуточными ежесуточными перетирами. Температуру повышали на 5–20 °С через сутки отжига. Достижение равновесия контролировали рентгенографически.

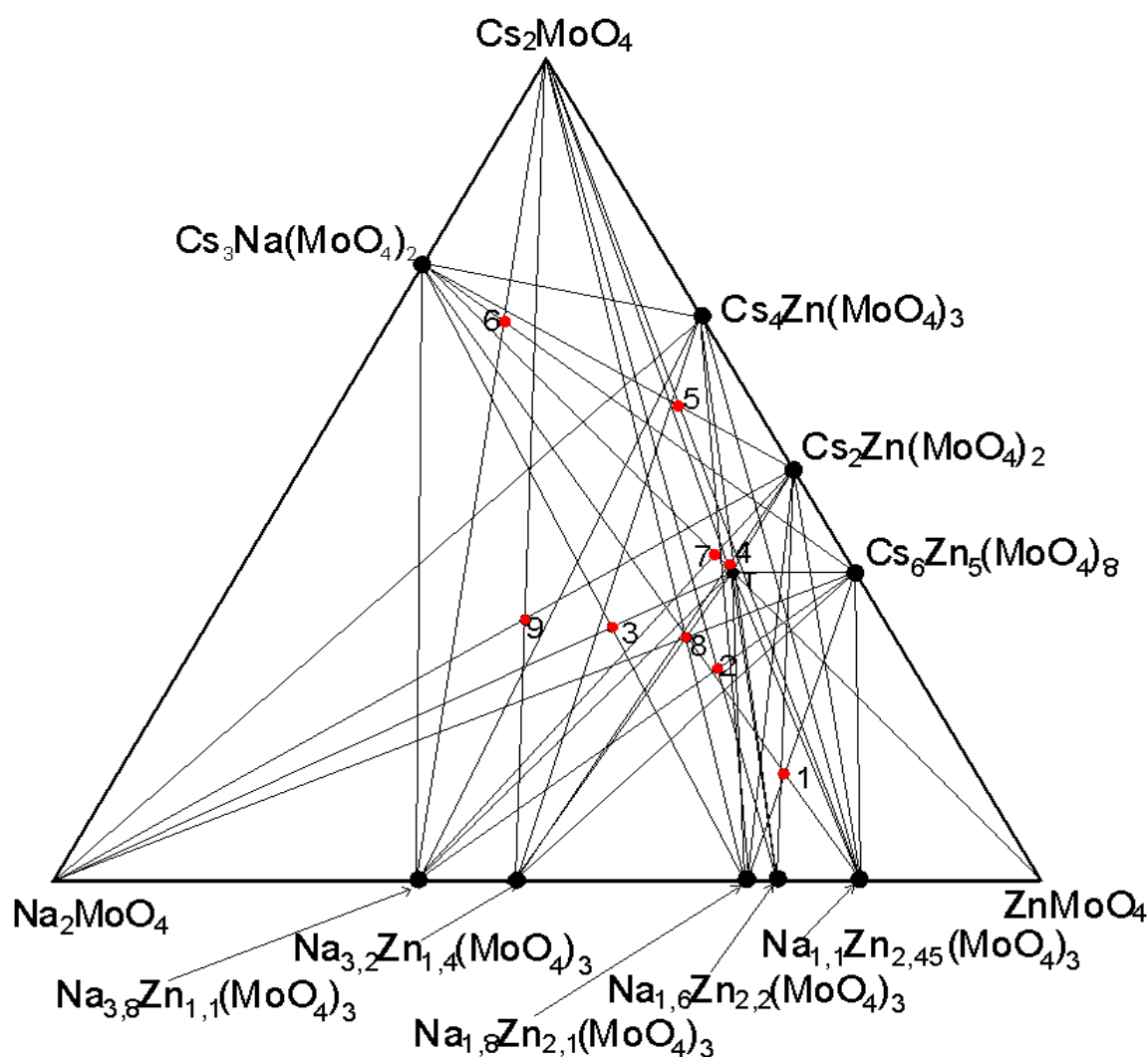


Рис. 24. Схема разрезов системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$.

2.3. Кристаллизация из расплава и из раствора в расплаве

С помощью метода спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве проверяли возможность существования тройных молибдатов при более высоких температурах, чем при твердофазном синтезе. Этот метод применяют для получения кристаллов термически неустойчивых (разлагающихся, сублимирующих при нагревании или имеющих по-

лиморфные переходы), трудно растворимых в воде или тугоплавких неорганических соединений [19]. В качестве шихты использовали либо отожженные смеси, отвечающие составам точек пересечения разрезов (системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$, $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), либо смеси исходных простых молибдатов (система $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$), к которым в качестве растворителя добавляли димолибдат цезия. Оптимальные условия спонтанной кристаллизации, приводящие к получению кристаллов приемлемого для рентгеноструктурных исследований качества, подбирали эмпирически. Для этого варьировали состав и соотношение шихты и растворителя, температуру, время гомогенизации раствора-расплава и скорость его охлаждения. Растворы-расплавы гомогенизировали при $500\text{--}700^\circ\text{C}$, выдерживали при этой температуре от суток до полутора и далее охлаждали со скоростью $3\text{--}5$ град/ч.

Эксперименты по раствор-расплавной кристаллизации проводили в тигельных печах сопротивления ТЭП-1 (рис. 25). Нагрев смесей шихты и растворителя, которые помещали в платиновые или кварцевые тигли объемом $20\text{--}100\text{ см}^3$, изотермическую выдержку растворов-расплавов и их последующее охлаждение, осуществляли с помощью терморегуляторов ЗТА-3 и ПИТ-3. Температуру в печах контролировали Pt-Pt / 10% Rh-термопарами, холодные концы которых термостатировали при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, а возникающие термо-ЭДС измеряли на приборе Щ300.

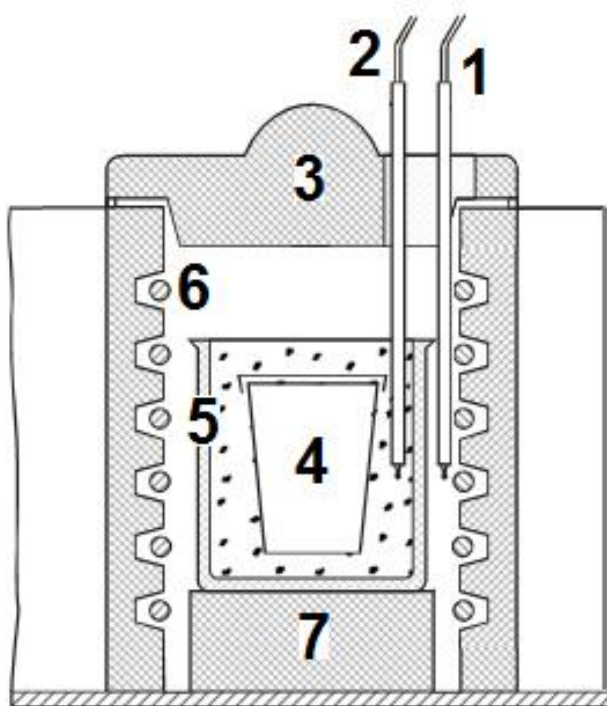


Рис. 25. Устройство тигельной печи для спонтанной кристаллизации:

- 1 – задающая термопара;
- 2 – контролирующая термопара;
- 3 – крышка из пеношамота;
- 4 – платиновый тигель;
- 5 – фарфоровый стакан с оксидом алюминия;
- 6 – нагреватель печи из жаропрочного сплава высокого сопротивления;
- 7 – подставка из пеношамота;

2.4. Порошковая рентгенография

Рентгенографический анализ поликристаллических образцов [147–149] являлся одним из основных методов исследования, который использовали для качественного рентгенофазового анализа (РФА) твердых продуктов синтеза и определения областей гомогенности фаз переменного состава.

Чувствительность РФА при его обычном применении составляет около 1–3 мол. % примеси [147–150], поэтому данный метод использовали не только для установления присутствующих в образце фаз, но и для определения границ областей гомогенности соединений по исчезновению линий примесных фаз в двухфазных областях [147–149]. Индицирование рентгенограмм проводили с помощью эталонных порошкограмм изоструктурных соединений, либо монокристалльных данных. Оцененная погрешность определения границ областей гомогенности твердых растворов составляет 1–3 мол. %.

Порошковые рентгендифракционные данные получены О.В. Матвеевым на дифрактометре ДРОН-3М (Лаборатория синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, ИНХ СО РАН) и И.В. Корольковым на дифрактометрах ДРОН-3М и Shimadzu XRD 7000S (Лаборатория кристаллохимии ИНХ СО РАН) на фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

2.5. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллы для рентгеноструктурного анализа отбирали с помощью обычного светового (МБС-2) и поляризационного (Полам-Л213) микроскопов. Монокристаллы размером менее 0.1 мм без видимых дефектов и включений приклеивали на стеклянные волоски, затем волоски с ними вставляли в специальные вкладыши. На втором этапе отбор кристаллов для рентгеноструктурных исследований проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD с двумерным детектором. (излучение $\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор) в лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН.

Эксперименты по получению монокристалльных рентгенодифракционных данных (установка кристалла, поиск ячейки, уточнение ее параметров, запуск съемки, первичная обработка массива рефлексов) на дифрактометре X8 Apex проведены И.А. Гудковой и В.Ю. Комаровым в Лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН. Интенсивности отра-

жений получены интегрированием фреймов при ϕ -сканировании с шагом 0.5° . Дифракционные отражения регистрировали в полусфере обратного пространства с радиусом $\sin/\lambda = 0.7-0.9$ ($3^\circ < 2\theta < 80^\circ$). Уточнение параметров элементарной ячейки проводилось исходя из величин 2θ всех проинтегрированных отражений. Данные о параметрах ячейки, индексах Миллера и интенсивностях измеренных отражений обрабатывались с использованием пакетов программ, непосредственно входящих в комплект дифрактометрической системы X8 Apex CCD: SAINT, SADABS [151, 152]. Дальнейшая обработка данных осуществлялась с помощью пакетов программ XPREP и SHELXTL [153, 154]. Учёт поглощения [151, 155] выполняли с помощью усреднения эквивалентных отражений.

В последующих структурных расчетах, проводившихся с помощью комплекса программ SHELX [156], использовали усредненные по эквивалентным рефлексам массивы симметрически независимых отражений. Поиск начальных моделей новых структур выполняли прямыми методами определения фаз [147, 155] по программе SHELXS [153], а в случае изоструктурных соединений использовали координаты атомов структурных аналогов. Полученная частичная модель структуры, содержащая в основном тяжелые атомы, дополнялась путем выявления положений легких атомов (атомы кислорода, натрия, магния) по пикам на синтезах Фурье разностной $\Delta\rho(x,y,z)$ электронной плотности [155]. Уточнение структурных параметров (коэффициент приведения к абсолютной шкале, координаты, параметры атомных смещений и заселенности позиций базисных атомов) проводили полноматричным МНК по программе SHELXL [153] в изотропном и анизотропном приближениях для параметров атомных смещений [155] с использованием комплексных факторов атомного рассеяния (с учетом аномальной составляющей) нейтральных атомов.

Значения структурных параметров определялись с помощью МНК путем минимизации функционала

$$\sum_{h,k,l} w(hkl) \cdot \{|F(\text{изм})|^2 - |F(\text{выч})|^2\}^2,$$

где $F(\text{изм})$ и $F(\text{выч})$ – соответственно экспериментальный и вычисленный структурные факторы, а $w(hkl)$ – весовой множитель, который имел вид $w(hkl) = 1/[\sigma^2(F) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, где $P = [F^2(\text{изм}) + 2F^2(\text{выч})]/3$ [157]. В необходимых случаях вводили также поправку на экстинкцию [155] в форме $F(\text{испр}) = F(\text{выч}) \cdot [1 + x \cdot F^2(\text{выч})/\sin^2\theta]^{-1/4}$ [157].

2.6. Метод валентных усилий

Правильность определения сортности найденных атомов и их заселенностей в ряде случаев проверяли расчетом локальных балансов валентных усилий s (доля валентности атома, приходящаяся на данную связь), которые рассчитывали по формуле [158]:

$$s = \exp[(r_0 - r)/B],$$

где r_0 и B – эмпирические константы, характерные для данной пары атомов; r – данное расстояние катион-анион. Проверка основана на том, что, согласно современной редакции второго правила Полинга, для хорошо уточненных структур сумма валентных усилий (СВУ) связей Σs_i вокруг каждого катиона или аниона (атома кислорода) должна быть близка к их формальному заряду (валентности, степени окисления) V_0 [158]. Расчеты проводили по специальной программе, размещенной на сайте <http://softbv.net/>. Исходными данными для расчетов служили файлы в формате SHELX или CIF. Для статистически заселенных или дефектных позиций валентное усилие для каждого катиона бралось с весом, равным его заселенности.

Поиск путей ионного транспорта в изученных структурах двойных и тройных молибдатов также основывался на методе валентных усилий в форме $s = \exp[(r_0 - r)/B]$. Для этого были построены карты СВУ [159, 160], вычисленные для положений мобильного иона натрия в узлах сетки с шагом $\Delta x, \Delta y, \Delta z \leq 0.2 \text{ \AA}$ внутри элементарной ячейки при фиксации положений других ионов. Точки на такой карте с СВУ, близкой к формальному заряду иона, являются его вероятными положениями в структуре, а непрерывные цепочки таких позиций, проходящие через элементарную ячейку и экспериментально установленные положения мобильных ионов, являются возможными траекториями их транспорта. В данной работе построение карт СВУ выполнено с использованием компьютерной программы 3DBVSMAPPER [161].

2.7. Термический анализ

Температуры и характер плавления, а также температуры фазовых переходов синтезированных соединений определяли с помощью термического анализа. Основными способами таких исследований были дифференциальный термический анализ (кривые нагревания и ДТА) и синхронный термический анализ.

2.7.1. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ выполнен И.Ю. Филатовой (лаборатория синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, ИНХ СО РАН) на специально сконструированной оригинальной установке по кривым нагревания и ДТА. Нагревание со скоростью 10 град/мин проводили от комнатной температуры до 700°C. Температуру образца и ее разницу с температурой эталона (Al₂O₃) измеряли простой и дифференциальной хромель-алюмелевыми термопарами, на горячие спаи которых помещали кварцевые тигли с углублениями, соответственно с исследуемым веществом (0.2–0.3 г) и эталоном, холодные концы термостатировали при 0°C. Погрешность измерения не более ± 10°C.

2.7.2. Синхронный термический анализ

Для определения температур плавления и фазовых переходов полученных двойных и тройных молибдатов был использован метод синхронного термического анализа (СТА). Эксперименты проведены П.Е. Плюсниним в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (платиновый тигель, скорость нагрева 10 град/мин в токе гелия). Обработка экспериментальных данных выполнена с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis [162]. Погрешность измерения температуры не более ± 5°C.

2.8. Энергодисперсионный микроанализ химического состава

Анализ элементного состава полученных кристаллических образцов методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, EDX) выполнен в лаборатории химии летучих и координационных соединений ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Б.М. Кучумовым на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа Bruker Quantax 70, ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Определяемые элементы: кислород, натрий, магний, марганец, кобальт, никель, молибден, цезий; относительная погрешность до 5%.

2.9. Электрофизические измерения

Электрофизические свойства образцов изучены автором под руководством д.ф.-м.н., проф. С.Ю. Стефановича и при содействии к.х.н. Д.А. Белова (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва) при помощи импедансметра Z-500PX (рис. 26) двух-контактным методом при напряжении 0.5 В, на частотах 10 Гц ÷ 1 МГц, при нагревании со скоростью 2 град/мин в интервале 25–700 °С на температурной приставке оригинальной конструкции. Измерения электропроводности проведены на керамических образцах, спрессованных в плотные диски диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм под давлением 500 КПа. На торцевые стороны таблеток наносились омические контакты из платиновой пасты. Далее таблетки отжигали при температурах 400–600 °С. Значения проводимости определялись с помощью анализа годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$. Наличие заметного вклада электродной поляризации в области низких частот указывает на преимущественно ионный характер проводимости во всех исследованных образцах.

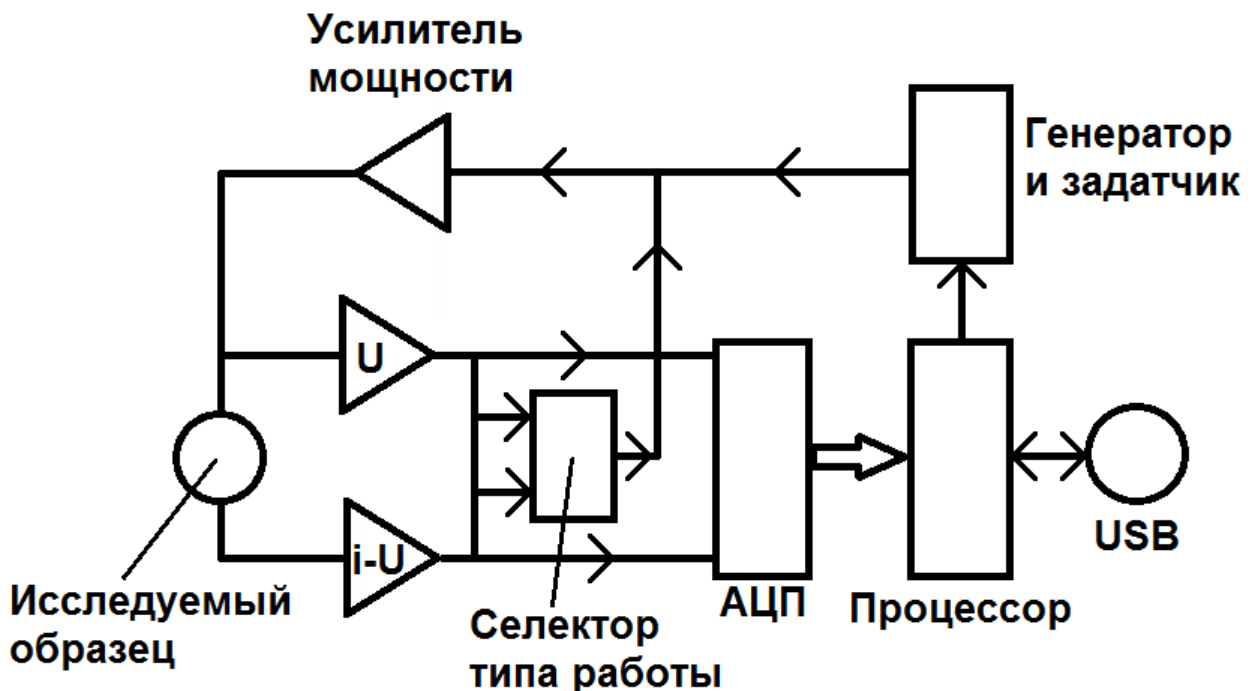


Рис. 26. Структурная схема импедансметра Z-500PX.

ГЛАВА 3. СУБСОЛИДУСНЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)

Двойные системы, представляющие границы концентрационных треугольников изучаемых нами тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) достаточно полно описаны в литературе (см. Главу 1), поэтому дополнительные исследования данных систем не проводились.

Соединения, требующиеся для изучения систем, получали с помощью твердофазного синтеза (табл. 15) по методикам, описанным в разделе 2.1, либо использовали готовые реактивы. Интервалы температур для твердофазного синтеза соединений и изучения фазообразования в субсолидусных областях тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) и поисковой раствор-расплавной кристаллизации выбирали с учетом температур плавления или разложения двойных молибдатов в твердой фазе (табл. 15).

Для получения монокристаллических образцов было поставлено более 50 поисковых опытов по спонтанной расплавной и раствор-расплавной кристаллизации двойных и тройных молибдатов. В качестве шихты для раствор-расплавной кристаллизации использовали смеси, отвечающие составам точек пересечения изучаемых разрезов, а растворителем служили димолибдаты натрия или цезия. В результате получены монокристаллы более 20 соединений, для 14 из них, структуры которых раньше не были изучены, проведены рентгеноструктурные исследования.

3.1. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$

Двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник изученной нами тройной системы достаточно подробно описаны в литературе [96, 98, 103, 104, 116, 117, 130, 137, 163], поэтому их дополнительные исследования не проводились. Согласно литературным данным (см. Главу 1), в двойной системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ образуется инконгруэнтно плавящийся $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ [96], а в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ обнаружены $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, существующий в интервале температур 320–440°C, $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, плавящиеся инконгруэнтно [130, 135–137, 163]. В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ существуют три инконгруэнтно плавящихся соединения переменного состава

[98, 103, 104, 116, 117]: моноклинный $\text{Na}_{4-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.40$), ромбический $\text{Na}_{2-2y}\text{Zn}_{2+2y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.10 \leq y \leq 0.20$) и триклинный $\text{Na}_{2-2z}\text{Zn}_{2+2z}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.10 \leq z \leq 0.45$). Для двойных молибдатов из ограничивающих систем структура известна только для $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [135, 136], структурные данные по другим соединениям в литературе отсутствуют.

До начала работы в исследуемой тройной системе был найден тройной молибдат состава $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ (является аналогом ранее полученных $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ [5]), инконгруэнтно плавящийся при 515°C . Найденные условия его твердофазного синтеза: $420\text{--}450^\circ\text{C}$, 150 ч. Дифрактограмма спеченного образца $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ хорошо согласуется с теоретической дифрактограммой, вычисленной по данным рентгеноструктурного анализа кристалла этого состава (рис. 27), уточненный параметр кубической объемноцентрированной ячейки составляет $a = 12.2932(4) \text{ \AA}$.

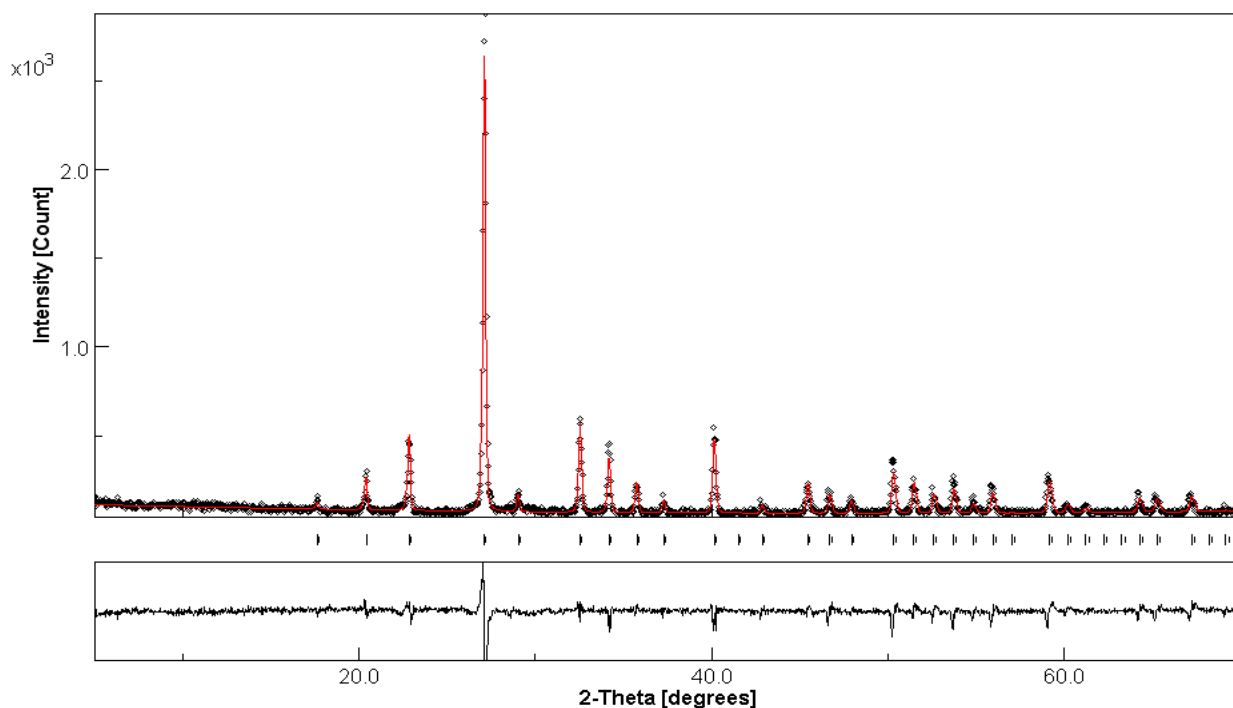


Рис. 27. Экспериментальная дифрактограмма $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ (черная), вычисленная по структурным данным с монокристалла (красная) и разностный профиль.

С учетом предполагаемого наличия тройного соединения по алгоритму, описанному в статье [12], были найдены девять сигнификантных точек (см. рис. 24). Результаты РФА образцов, соответствующих данным точкам, приведены в табл. 16. Точки, для которых в равновесии находятся три соединения, лежат внутри вторичных тройных систем, а точки, где в равновесии существуют два соединения, лежат на квазибинарных разрезах.

По результатам ДТА и РФА образцов квазибинарной системы $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ – $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ установлено наличие между ними непрерывного ряда твердых растворов. Параметр кубической элементарной ячейки членов твердого раствора изменяется линейно (рис. 28), что соответствует правилу Вегарда.

Т а б л и ц а 16

Результаты РФА образцов, соответствующих сигнификантным точкам системы
 Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – ZnMoO_4

№ точки	Разрезы, содержащие точку	Фазовый состав образца
1	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Na}_{1,6}\text{Zn}_{2,2}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Na}_{1,10}\text{Zn}_{2,45}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_{1,6}\text{Zn}_{2,2}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$
2	$\text{Na}_{3,8}\text{Zn}_{1,1}(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ Cs_2MoO_4 – $\text{Na}_{1,10}\text{Zn}_{2,45}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{3,8}\text{Zn}_{1,1}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{1,8}\text{Zn}_{2,1}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
3	$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ – Na_2MoO_4 $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Na}_{1,8}\text{Zn}_{2,1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, Na_2MoO_4
4	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Na}_{3,2}\text{Zn}_{1,4}(\text{MoO}_4)_3$ Cs_2MoO_4 – $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, Na_2MoO_4
5	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ Cs_2MoO_4 – $\text{Na}_{1,10}\text{Zn}_{2,45}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
6	$\text{Na}_{3,8}\text{Zn}_{1,1}(\text{MoO}_4)_3$ – Cs_2MoO_4 $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, Na_2MoO_4
7	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ – ZnMoO_4 $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Na}_{3,8}\text{Zn}_{1,1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$, Na_2MoO_4
8	$\text{Na}_{1,8}\text{Zn}_{2,1}(\text{MoO}_4)_3$ – Cs_2MoO_4 $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ – Na_2MoO_4	$\text{Na}_{3,8}\text{Zn}_{1,1}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3,2}\text{Zn}_{1,4}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
9	Na_2MoO_4 – $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{Na}_{3,2}\text{Zn}_{1,4}(\text{MoO}_4)_3$ – Cs_2MoO_4	Na_2MoO_4 , $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$

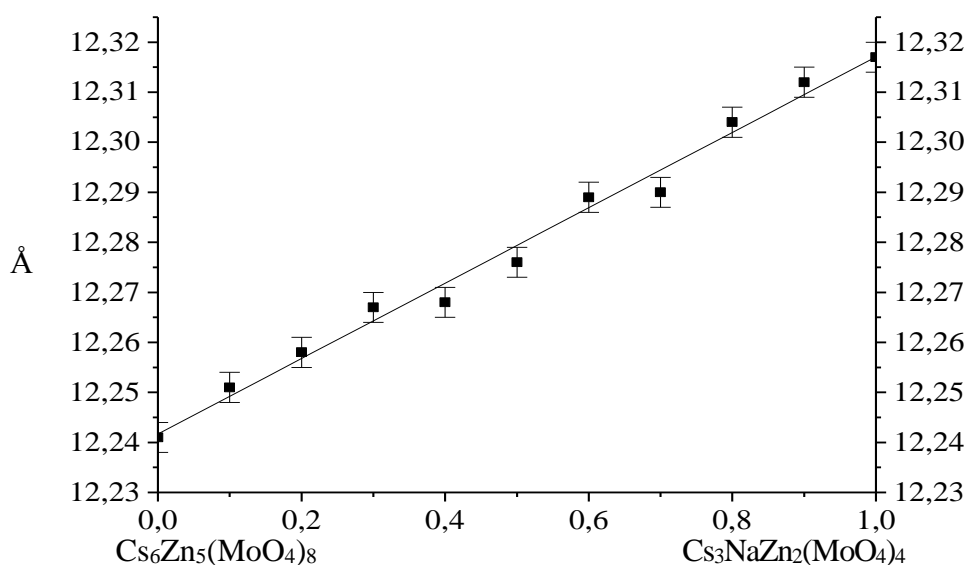


Рис. 28. Зависимость параметра кубической элементарной ячейки от состава твердых растворов в системе $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ – $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

Таким образом, нами показано, что найденное ранее тройное соединение $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ является крайней точкой твердого раствора на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$. Кристаллические структуры $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ описаны в разделе 3.7.

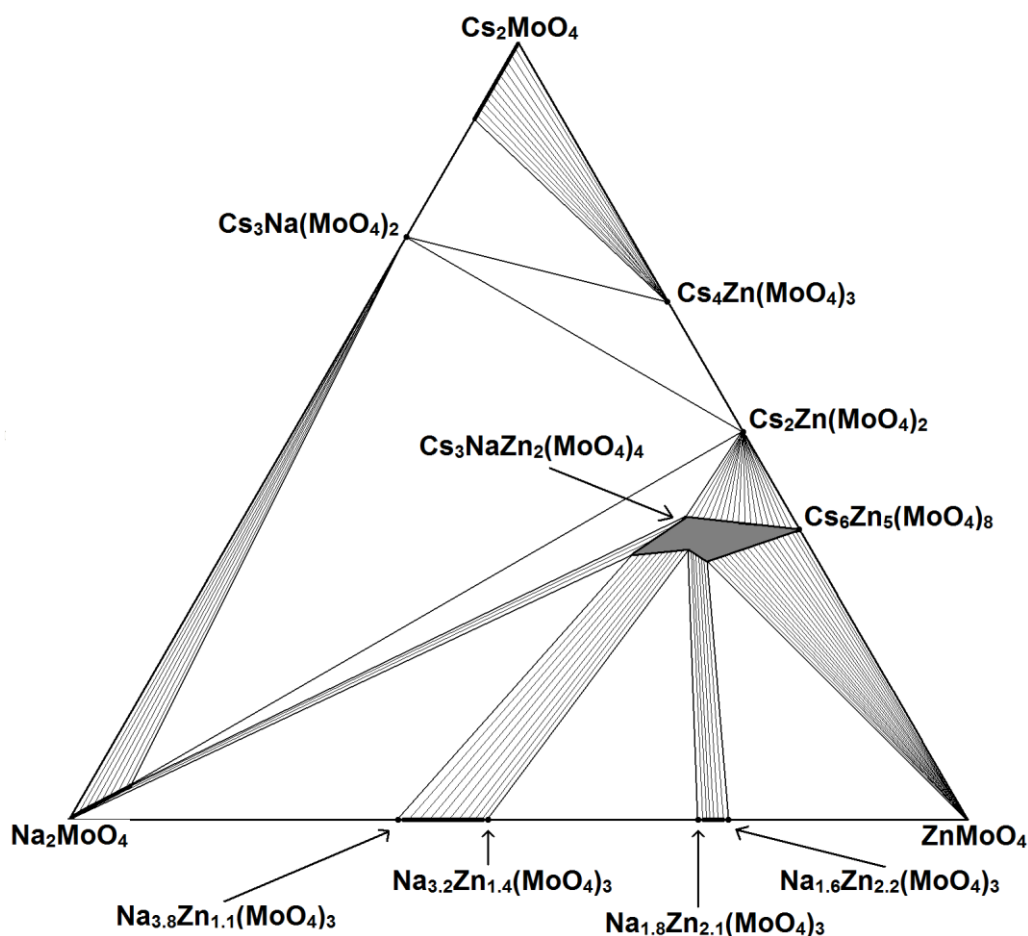


Рис. 29. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ при 480°C .

Т а б л и ц а 17

Оцененные границы существования твердых растворов на квазибинарных разрезах системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$

Разрез	Область существования твердых растворов, мол. %
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Na}_{3.8}\text{Zn}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	95% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Na}_{3.2}\text{Zn}_{1.4}(\text{MoO}_4)_3$	95% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Na}_{1.8}\text{Zn}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	95% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Na}_{1.6}\text{Zn}_{2.2}(\text{MoO}_4)_3$	95% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Na}_{1.10}\text{Zn}_{2.45}(\text{MoO}_4)_3$	95% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$	90% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$	90% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4$	90% Na_2MoO_4
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--ZnMoO}_4$	80% $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$

Рентгенографическое исследование других квазибинарных разрезов показало, что заметные области твердых растворов (5 мол. % и более) существуют только для разрезов, приведенных в табл. 17.

По полученным данным построена триангуляция тройной системы (рис. 29), которая квазибинарными разрезами разбивается на 7 вторичных треугольников, 7 двухфазных областей и однофазную область на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

3.2. Фазовые равновесия в системе Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – CoMoO_4

Двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник данной тройной системы, описаны в литературе (см. Главу 1) и их дополнительные исследования нами не проводились. Согласно литературным данным, в ограничивающих системах образуются инконгруэнтно плавящиеся двойные молибдаты $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита, $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ типа лангбейнита, $\text{Na}_{4-2x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) со структурой аллюодита, $\text{Na}_{2-2y}\text{Co}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq y \leq 0.25$) типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{2-2z}\text{Co}_{2+z}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.10 \leq z \leq 0.40$) типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Среди этих двойных молибдатов структура была ранее определена только для $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ [129].

Для проведения субсолидусной триангуляции системы Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – CoMoO_4 методом РФА изучены сигнификантные точки 1–8 и дополнительно точки 13 и 14 (рис. 30). Образцы отжигали при $T = 480^\circ\text{C}$ в течение 200 ч, результаты РФА приведены в табл. 18. Для раствор-расплавной кристаллизации выбраны точки 1–12 (рис. 30), шихтой служили смеси простых молибдатов цезия, натрия и кобальта, растворителем – $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Образцы расплавляли при 600 – 700°C и охлаждали со скоростью 2 град/ч до 400°C . Помимо известных фаз, были получены кристаллы нового тройного молибдата $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$, состав которого установлен с помощью рентгеноструктурного анализа (см. раздел 3.6.1).

По полученным данным построена триангуляция тройной системы (рис. 31). Таким образом, изученная система разбивается на 7 вторичных треугольников, 7 двухфазных областей и одну однофазную область на основе аллюодитоподобного натрий-кобальтового молибдата.

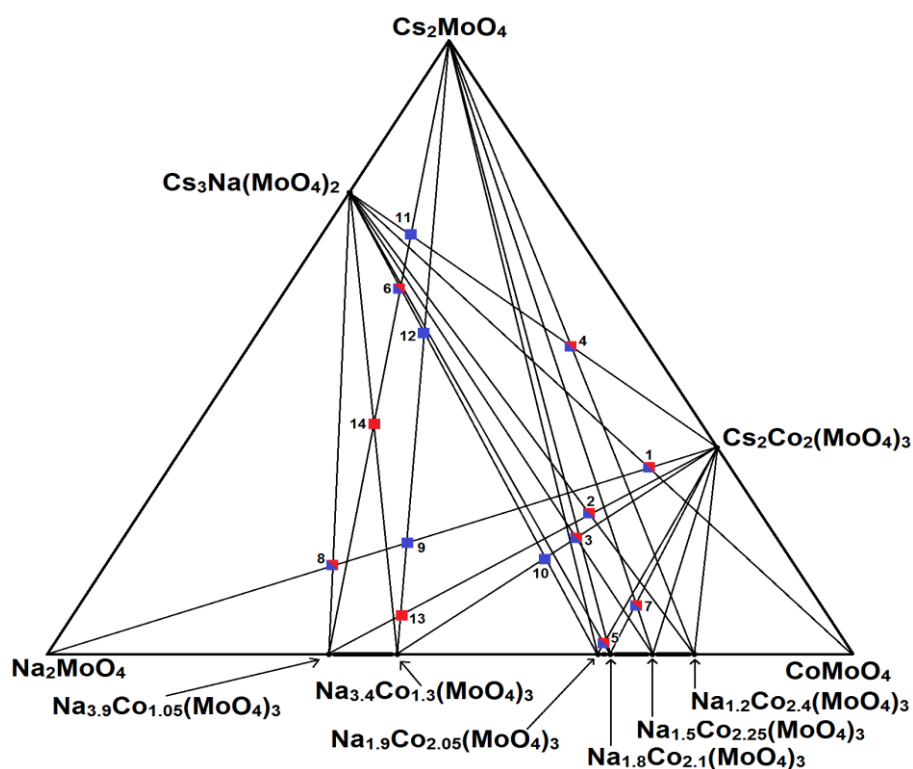


Рис. 30. Схема разрезов и изученные образцы в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$. Красными точками обозначены образцы, полученные твердофазным синтезом, синими – раствор-расплавной кристаллизацией.

Т а б л и ц а 18

Результаты РФА образцов, соответствующих сигнификантным точкам

№ сигн. точки	Разрезы, содержащие сигнификантную точку	Найденные по данным РФА соединения
1	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{CoMoO}_4$	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$
2	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{3.9}\text{Co}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{1.2}\text{Co}_{2.4}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
3	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{1.5}\text{Co}_{2.25}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
4	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{1.2}\text{Co}_{2.4}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, Cs_2MoO_4
5	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{1.9}\text{Co}_{2.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{1.8}\text{Co}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{1.9}\text{Co}_{2.05}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
6	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{3.9}\text{Co}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{1.9}\text{Co}_{2.05}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, Cs_2MoO_4 , $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$
7	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{1.8}\text{Co}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{1.5}\text{Co}_{2.25}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.9}\text{Co}_{2.05}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
8	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{3.9}\text{Co}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
13	$\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{3.9}\text{Co}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$
14	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{3.9}\text{Co}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

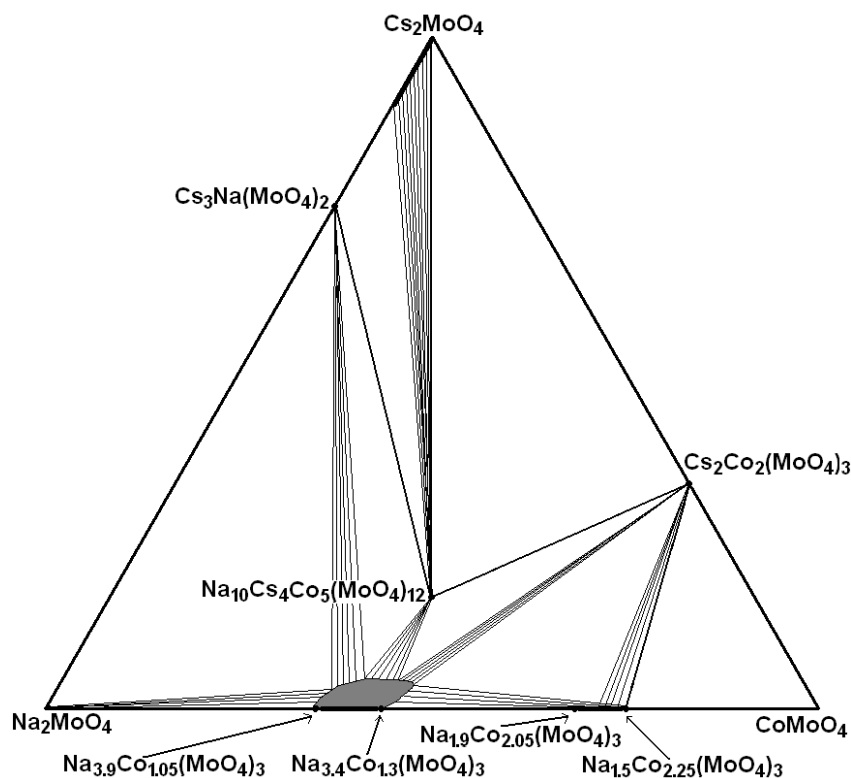


Рис. 31. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ при 480°C .

Области гомогенности протяженностью более 5 мол. % для квазибинарных разрезов обнаружены только на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ типа аллюодита. Структура цезийсодержащего аллюодитоподобного твердого раствора описана в разделе 3.8.6. Для его изучения были приготовлены 4 образца по разрезу $\text{Na}_{3,4}\text{Co}_{1,3}(\text{MoO}_4)_3\text{--Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ и 3 образца с постоянным содержанием цезия. Объемы элементарных ячеек образцов монотонно возрастают с увеличением содержания цезия или натрия (табл. 19). Оцененные границы области гомогенности соответствуют формуле $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq y \leq 0.2$).

Т а б л и ц а 19

Параметры решеток твердых растворов на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$)

№	Состав	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
1	$\text{Na}_{3,34}\text{Cs}_{0,04}\text{Co}_{1,31}(\text{MoO}_4)_3$	12.700(1)	13.512(1)	7.1341(5)	112.192(8)	1133.532
2	$\text{Na}_{3,26}\text{Cs}_{0,08}\text{Co}_{1,33}(\text{MoO}_4)_3$	12.7503(9)	13.5072(9)	7.1263(5)	112.191(7)	1136.391
3	$\text{Na}_{3,20}\text{Cs}_{0,12}\text{Co}_{1,34}(\text{MoO}_4)_3$	12.7905(9)	13.5029(8)	7.1190(5)	112.189(6)	1138.452
4	$\text{Na}_{3,12}\text{Cs}_{0,16}\text{Co}_{1,36}(\text{MoO}_4)_3$	12.8291(8)	13.4956(8)	7.1126(4)	112.219(6)	1140.006
5	$\text{Na}_{3,32}\text{Cs}_{0,12}\text{Co}_{1,28}(\text{MoO}_4)_3$	12.776(1)	13.5265(8)	7.1288(4)	112.246(7)	1140.245
6	$\text{Na}_{3,44}\text{Cs}_{0,12}\text{Co}_{1,22}(\text{MoO}_4)_3$	12.762(1)	13.5451(8)	7.1411(4)	112.249(7)	1142.530
7	$\text{Na}_{3,56}\text{Cs}_{0,12}\text{Co}_{1,16}(\text{MoO}_4)_3$	12.745(1)	13.5573(9)	7.1533(5)	112.274(7)	1143.763

Дифрактограмма образца $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$, спеченного при $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$ из простых молибдатов цезия, натрия и кобальта, хорошо согласуется с теоретической рентгенограммой, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа этого соединения (рис. 32), уточненные параметры элементарной ячейки составляют: $a = 13.664(2)$ Å, $b = 12.512(2)$ Å, $c = 27.990(3)$ Å. По данным термического анализа соединение плавится с разложением при 546°C .

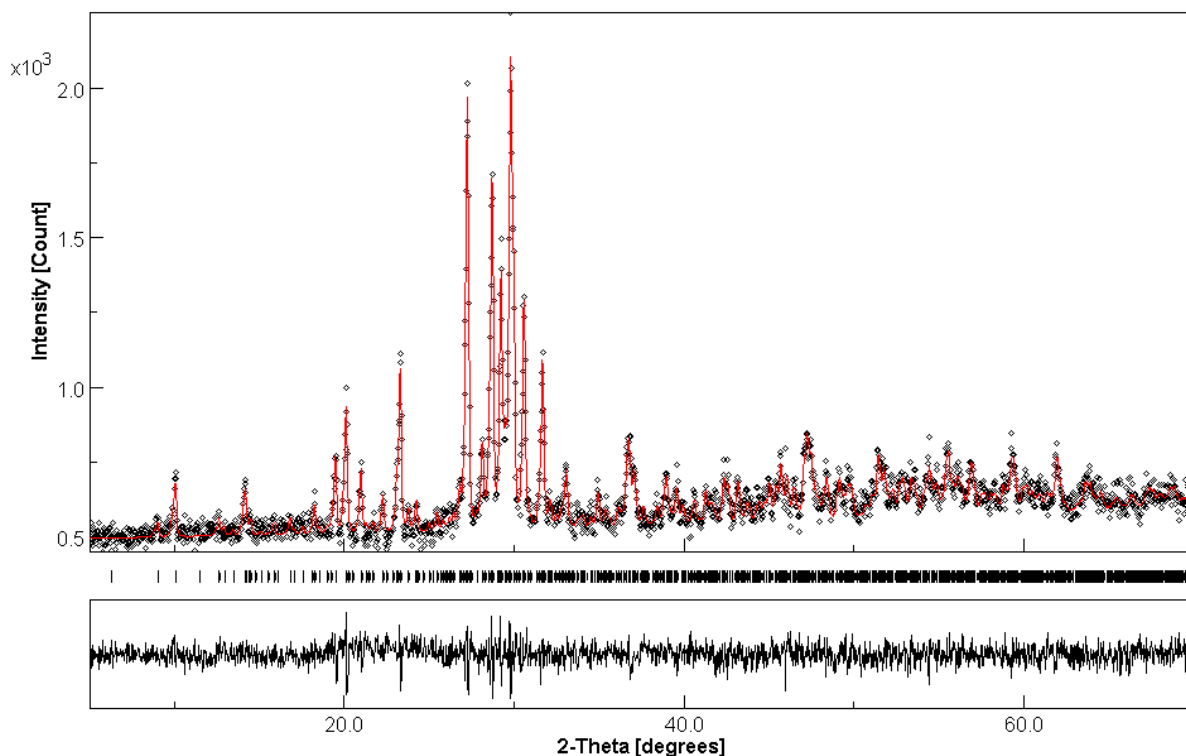


Рис. 32. Экспериментальная дифрактограмма спека $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ (черная), вычисленная по структурным данным с монокристалла (красная) и разностный профиль.

3.3. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$

Двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник данной тройной системы, достаточно подробно описаны в литературе [94, 99, 130], поэтому их дополнительные исследования нами не проводились. По литературным данным (см. Главу 1), в ограничивающих системах образуются инконгруэнтно плавящиеся двойные молибдаты $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита, $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ типа лангбейнита, $\text{Na}_{4-2x}\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) со структурой аллюодита, $\text{Na}_{2-2y}\text{Mn}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.19 \leq y \leq 0.28$) типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{2-2z}\text{Mn}_{2+z}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.13 \leq z \leq 0.37$) типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Структурные данные по этим соединениям, кроме $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$, в литературе отсутствовали.

При попытке получить твердофазным синтезом на воздухе образцы, соответствующие сигнификантным точкам (рис. 33, точки 1–9), установлена деградация ряда из них (точки № 4, 6, 8, 9), что связано с протеканием в двойных системах A_2MoO_4 – $MnMoO_4$ ($A = Cs, Na$) реакций вытеснения: $A_2MoO_4 + MnMoO_4 \rightarrow A_2Mo_2O_7 + MnO$ с последующим окислением MnO до α - Mn_2O_3 и плавлением реакционной смеси в следствие образования димолибдата щелочного металла [126], наблюдающихся и в исследуемой тройной системе. В связи с этим фазообразование в данной тройной системе изучали только методом раствор-расплавной кристаллизации. На рис. 33 показаны фигуративные точки изученных образцов, а в табл. 20 приведены составы исходных смесей и установленные продукты кристаллизации.

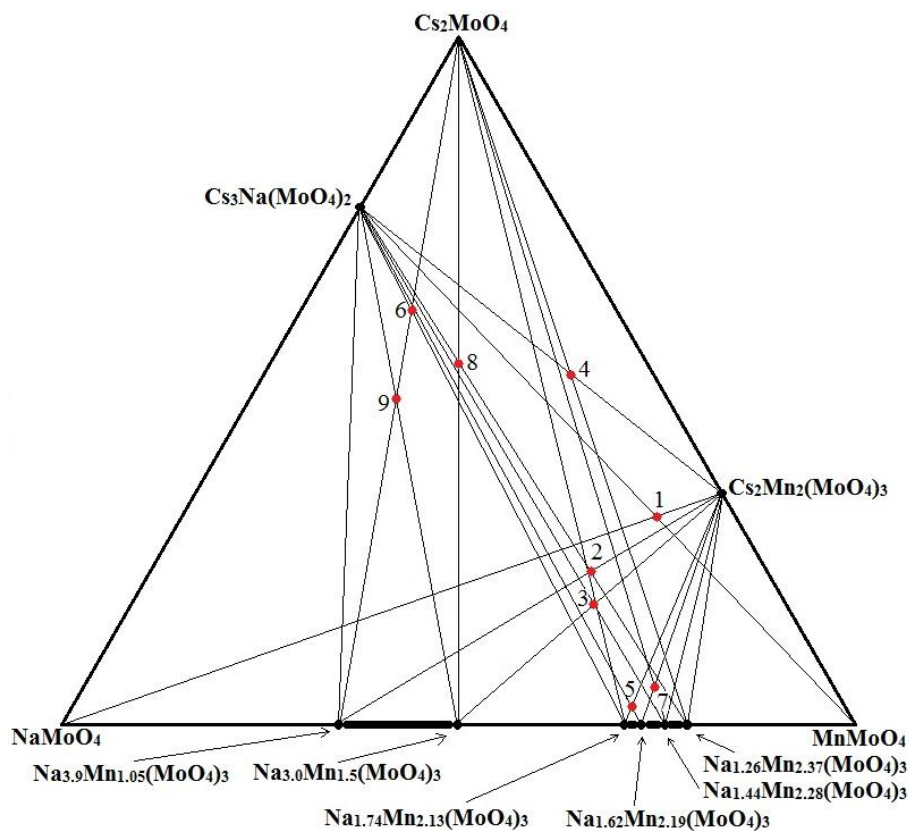


Рис. 33. Схема разрезов системы Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MnMoO_4$ и найденные в ней фазы.

По результатам раствор-расплавных опытов в исследуемой тройной системе установлено наличие тройного молибдата $Na_{10}Cs_4Mn_5(MoO_4)_{12}$ и цезийсодержащего твердого раствора со структурой аллюодита $Na_{4-2x-y}Cs_yMn_{1+x}(MoO_4)_3$, составы которых установлены с помощью рентгеноструктурного анализа (раздел 3.6.2) и подтверждены также с помощью встречного твердофазного синтеза при 500 – $560^\circ C$ в течение 120 ч.

Аналогично системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ обнаружен твердый раствор на основе аллюодитоподобного двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$. Структура данного твердого раствора описана в разделе 3.7.6. Для определения его области существования рентгенографически изучены 7 образцов (табл. 21). Найдено, что объемы элементарных ячеек монотонно возрастают с увеличением содержания цезия или натрия. Оцененные границы области гомогенности соответствуют формуле $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.45$, $0 \leq y \leq 0.25$).

Т а б л и ц а 20

Результаты раствор-расплавных опытов в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$

№ опыта	Состав исходной смеси	Продукты кристаллизации
1	$3\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
2	$2\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Na}_{3,9}\text{Mn}_{1,05}(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
3	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Na}_{3,0}\text{Mn}_{1,5}(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
4	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_{1,26}\text{Mn}_{2,37}(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
5	$9\text{Na}_{1,74}\text{Mn}_{2,13}(\text{MoO}_4)_3 + \text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_8 + 30\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
6	$5\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Na}_{3,90}\text{Mn}_{1,05}(\text{MoO}_4)_3 + 9\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
7	$5\text{Na}_{1,62}\text{Mn}_{2,19}(\text{MoO}_4)_3 + \text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3 + 6\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$
8	$5\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 4\text{Na}_{3,0}\text{Mn}_{1,5}(\text{MoO}_4)_3 + 9\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
9	$9\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 10\text{Na}_{3,90}\text{Mn}_{1,05}(\text{MoO}_4)_3 + 30\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Т а б л и ц а 21

Параметры решеток твердых растворов на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$)

№	Состав	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
1	$\text{Na}_{3,34}\text{Cs}_{0,04}\text{Mn}_{1,31}(\text{MoO}_4)_3$	12.8012(2)	13.697(3)	7.1984(6)	112.468(7)	1166.35
2	$\text{Na}_{3,26}\text{Cs}_{0,08}\text{Mn}_{1,33}(\text{MoO}_4)_3$	12.8543(8)	13.6895(7)	7.1972(6)	112.469(6)	1170.34
3	$\text{Na}_{3,20}\text{Cs}_{0,12}\text{Mn}_{1,34}(\text{MoO}_4)_3$	12.8912(9)	13.6822(7)	7.1856(8)	112.466(8)	1171.21
4	$\text{Na}_{3,12}\text{Cs}_{0,16}\text{Mn}_{1,36}(\text{MoO}_4)_3$	12.9288(7)	13.6784(9)	7.1784(5)	112.496(7)	1172.87
5	$\text{Na}_{3,32}\text{Cs}_{0,12}\text{Mn}_{1,28}(\text{MoO}_4)_3$	12.874(2)	13.7093(7)	7.1942(6)	112.527(6)	1172.85
6	$\text{Na}_{3,44}\text{Cs}_{0,12}\text{Mn}_{1,22}(\text{MoO}_4)_3$	12.859(1)	13.7274(9)	7.2075(4)	112.534(7)	1175.14
7	$\text{Na}_{3,56}\text{Cs}_{0,12}\text{Mn}_{1,16}(\text{MoO}_4)_3$	12.847(2)	13.7405(8)	7.2142(5)	112.561(8)	1176.92

Дифрактограмма образца $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$, спеченного при $T = 500\text{--}560^\circ\text{C}$ из простых молибдатов цезия, натрия и марганца, хорошо согласуется с теоретической рентгенограммой, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа этого соединения (рис. 34), уточненные параметры элементарной ячейки составляют: $a = 13.828(1) \text{ \AA}$, $b = 12.558(2) \text{ \AA}$, $c = 28.340(3) \text{ \AA}$. По данным термического анализа тройной молибдат плавится инконгруэнтно при 576°C .

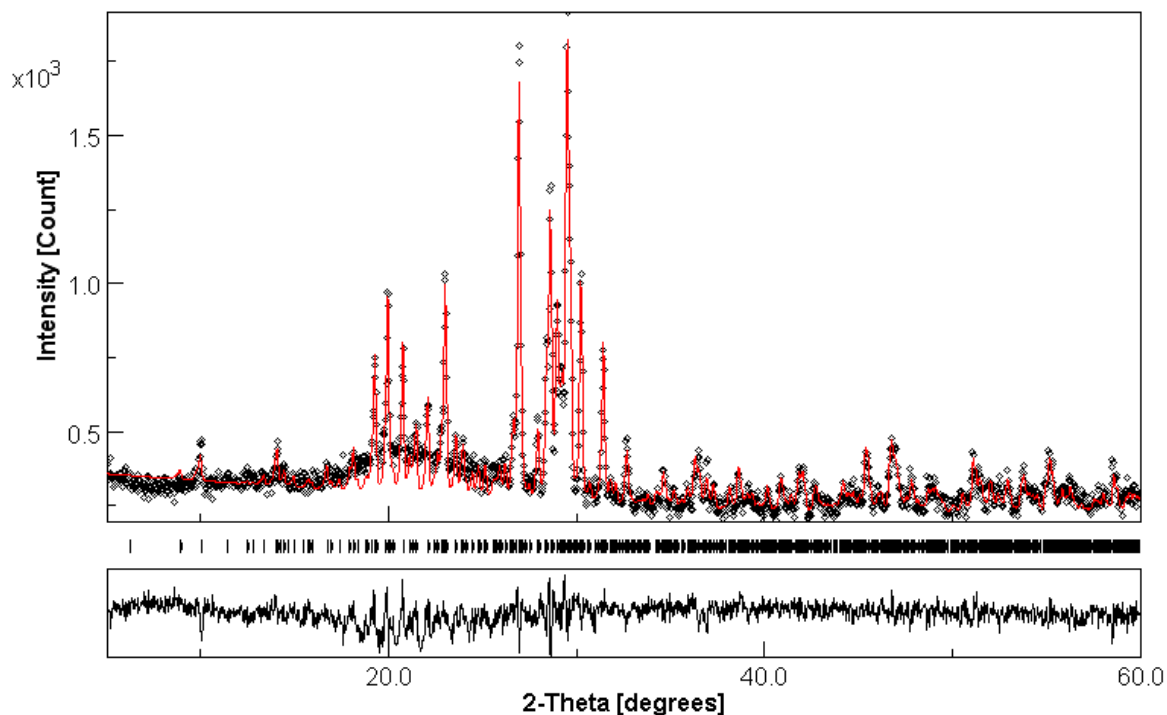


Рис. 34. Экспериментальная дифрактограмма спеченного образца $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ (черная) и вычисленная по структурным данным с кристалла (красная).

3.4. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$

Двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник данной тройной системы, достаточно подробно описаны в литературе [96, 102, 103, 139], поэтому их дополнительные исследования нами не проводились. Согласно литературным данным (см. Главу 1), в ограничивающих системах образуются инконгруэнтно плавящиеся $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита, $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ типа лангбейнита, $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$) со структурой аллюодита и $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.10 \leq z \leq 0.40$) типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Структурные данные по этим соединениям, кроме $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$, в литературе отсутствуют [104, 127, 129].

Для проведения субсолидусной триангуляции системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ методом РФА изучены сигнификантные точки 1–7 (рис. 35). Образцы отжигали при $T = 480^\circ\text{C}$ в течение 200 ч, результаты РФА приведены в табл. 22.

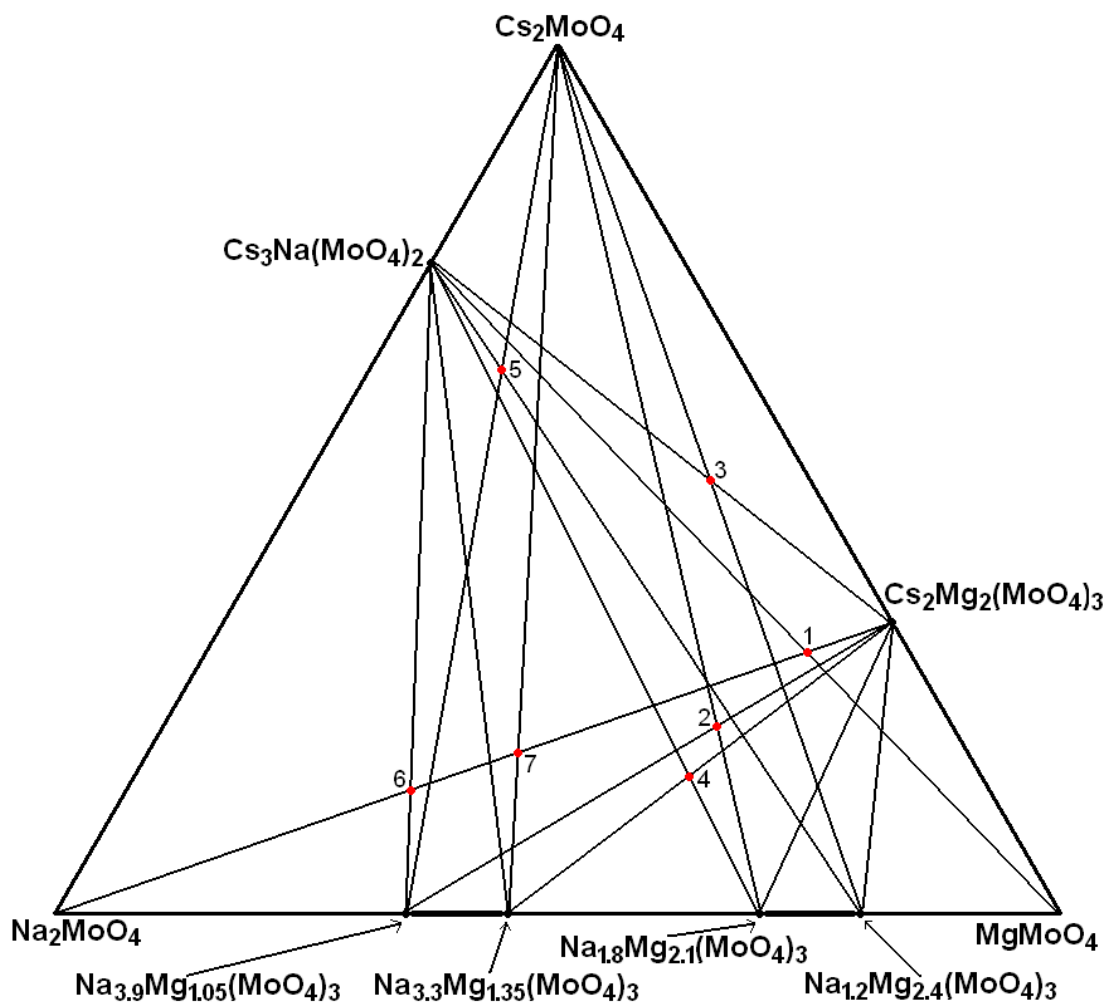


Рис. 35. Схема разрезов и изученные образцы в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$.

Составы, соответствующие этим точкам, использовали для спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, шихтой служили смеси простых молибдатов цезия, натрия и магния. Образцы расплавляли при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ и охлаждали со скоростью 2 град/ч до 400°C . Кроме двойных молибдатов были получены кристаллы цезийсодержащего твердого раствора на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$), его структура описана в разделе 3.7.6. Для изучения твердого раствора приготовлены 4 образца по разрезу $\text{Na}_{3.3}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3\text{--Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и 3 образца с постоянным содержанием цезия. Объемы элементарных ячеек образцов монотонно возрастают с ростом содержания

цезия или натрия (табл. 23). Оцененные границы области гомогенности соответствуют формуле $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq y \leq 0.2$).

Т а б л и ц а 22

Результаты РФА образцов, соответствующих сигнификантным точкам

№ сигн. точки	Разрезы, содержащие сигнификантную точку	Найденные по данным РФА соединения
1	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{MgMoO}_4$	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
2	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{3.9}\text{Mg}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
3	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{1.2}\text{Mg}_{2.4}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$
4	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_{3.3}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$
5	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{1.2}\text{Mg}_{2.4}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{3.9}\text{Mg}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
6	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{3.9}\text{Mg}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	Na_2MoO_4 , $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
7	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{3.3}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$

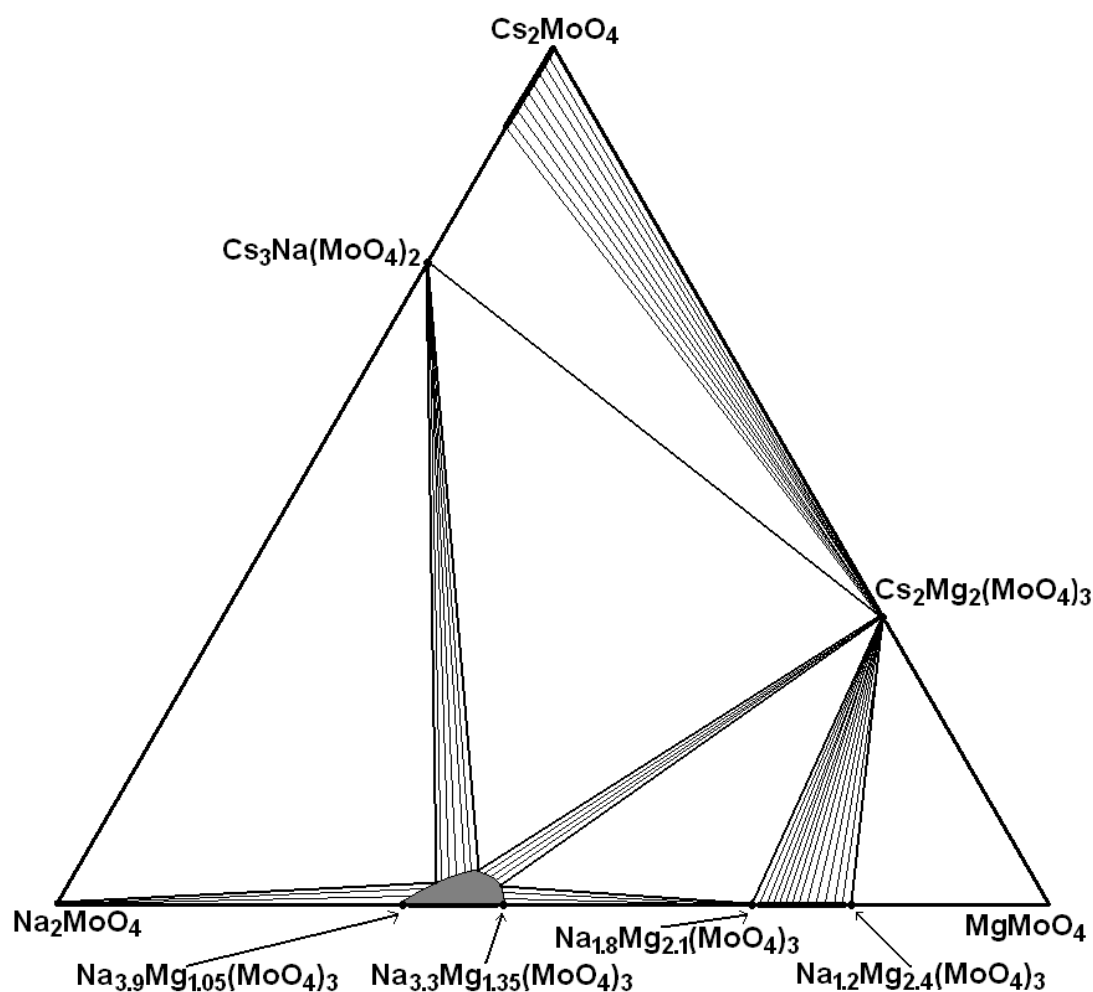


Рис. 36. Субсолидусная триангуляция системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{MgMoO}_4$ при 480°C .

По полученным данным построена триангуляция тройной системы (рис. 36). Таким образом, изученная система разбивается на 5 вторичных треугольников, 6 двухфазных областей и одну однофазную область на основе аллюодитоподобного натрий-магниевых молибдата.

Т а б л и ц а 23

Параметры решеток твердых растворов на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$)

№	Состав	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
1	$\text{Na}_{3.34}\text{Cs}_{0.04}\text{Mg}_{1.31}(\text{MoO}_4)_3$	12.743(2)	13.571(2)	7.1257(5)	112.196(9)	1140.97
2	$\text{Na}_{3.26}\text{Cs}_{0.08}\text{Mg}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3$	12.7917(7)	13.5691(8)	7.1184(6)	112.195(8)	1144.00
3	$\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$	12.8314(8)	13.5647(8)	7.1112(6)	112.193(6)	1146.04
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Cs}_{0.16}\text{Mg}_{1.36}(\text{MoO}_4)_3$	12.8708(6)	13.559(7)	7.1046(5)	112.222(9)	1147.77
5	$\text{Na}_{3.32}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.28}(\text{MoO}_4)_3$	12.817(2)	13.5881(7)	7.1204(6)	112.249(8)	1147.75
6	$\text{Na}_{3.44}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.22}(\text{MoO}_4)_3$	12.801(2)	13.6042(7)	7.1323(5)	112.254(7)	1149.55
7	$\text{Na}_{3.56}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.16}(\text{MoO}_4)_3$	12.791(2)	13.6213(8)	7.1462(4)	112.277(3)	1152.15

3.5. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$

Двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник данной тройной системы, были ранее изучены и достаточно подробно описаны в литературе [96, 101, 103, 125], поэтому их дополнительные исследования нами не проводились. Согласно литературным данным (см. Главу 1), в ограничивающих системах образуются инконгруэнтно плавящиеся $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита, $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ типа лангбейнита, $\text{Na}_{4-2x}\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) со структурой аллюодита и $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq z \leq 0.10$) типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$. Структурные данные по этим соединениям, кроме $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ [127, 129, 133], в литературе отсутствуют.

Для проведения субсолидусной триангуляции системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$ методом РФА изучены сигнификантные точки 1–7 (рис. 37). Образцы отжигали при 480°C в течение 200 ч, результаты РФА приведены в табл. 24.

Для раствор-расплавной кристаллизации выбраны точки 1–12 (рис. 37), шихтой служили смеси простых молибдатов цезия, натрия и никеля, растворителем – $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Образцы расплавляли при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ и охлаждали со скоростью 2 град/ч до 400°C . Помимо известных фаз были получены кристаллы нового тройного молибдата $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$, состав которого установлен с помощью рентгеноструктурного анализа. Структура этой фазы описана в разделе 3.6.3.

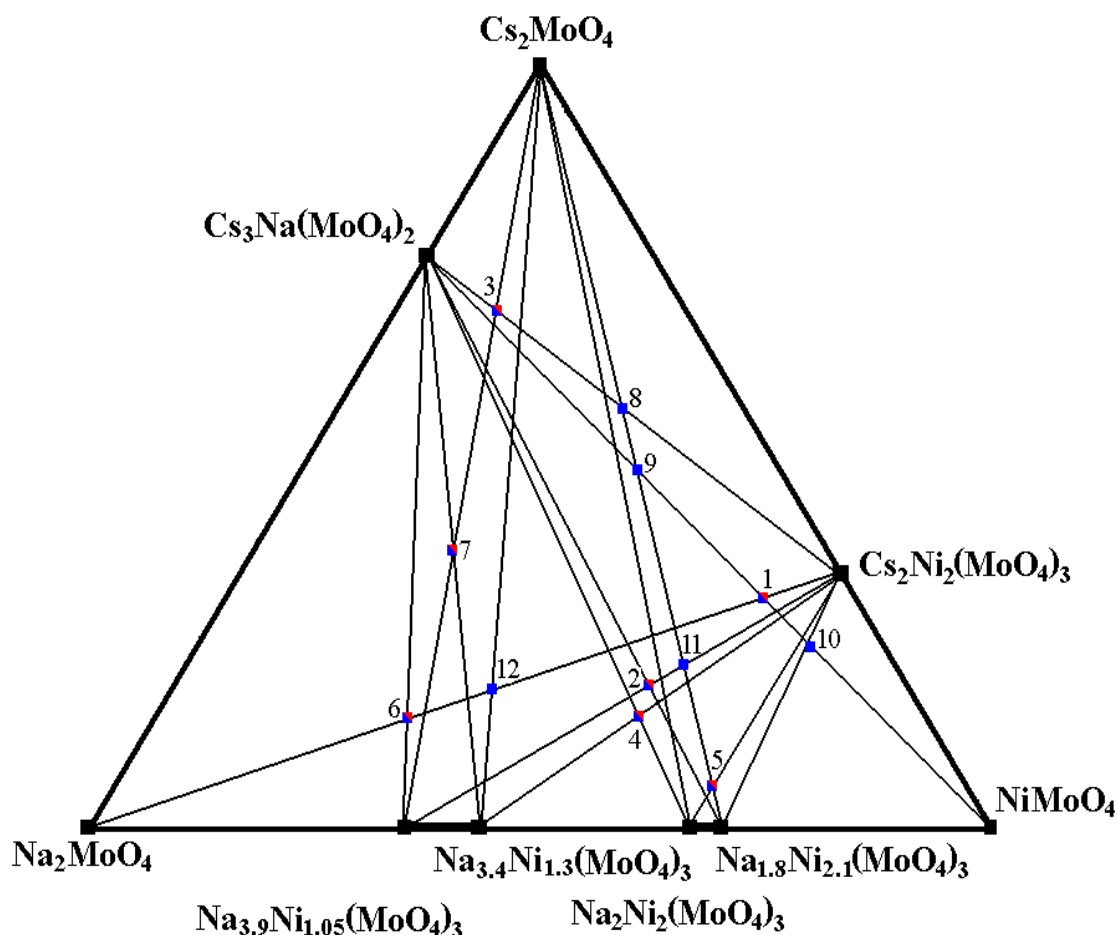


Рис. 37. Схема разрезов и изученные образцы в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$.

Красными точками обозначены образцы, полученные твердофазным синтезом, синими – раствор-расплавной кристаллизацией.

Т а б л и ц а 24

Результаты РФА образцов, соответствующих сигнификантным точкам

№ сигн. точки	Разрезы, содержащие сигнификантную точку	Найденные по данным РФА соединения
1	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--NiMoO}_4$ $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
2	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--Na}_{1.8}\text{Ni}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Na}_{3.9}\text{Ni}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
3	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_{3.9}\text{Ni}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
4	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--Na}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Na}_{3.4}\text{Ni}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
5	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_{1.8}\text{Ni}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Na}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{1.8}\text{Ni}_{2.1}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
6	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--Na}_{3.9}\text{Ni}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
7	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--Na}_{3.4}\text{Ni}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_{3.9}\text{Ni}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$

Области гомогенности протяженностью более 5 мол. % для квазибинарных разрезов обнаружены только на основе аллюодитоподобного двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$. Оцененные границы области гомогенности соответствуют формуле $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.15$). На основе полученных данных построена триангуляция тройной системы (рис. 38). Таким образом, изученная система разбивается на 7 вторичных треугольников, 6 двухфазных областей и одну однофазную область на основе аллюодитоподобного натрий-никелевого молибдата.

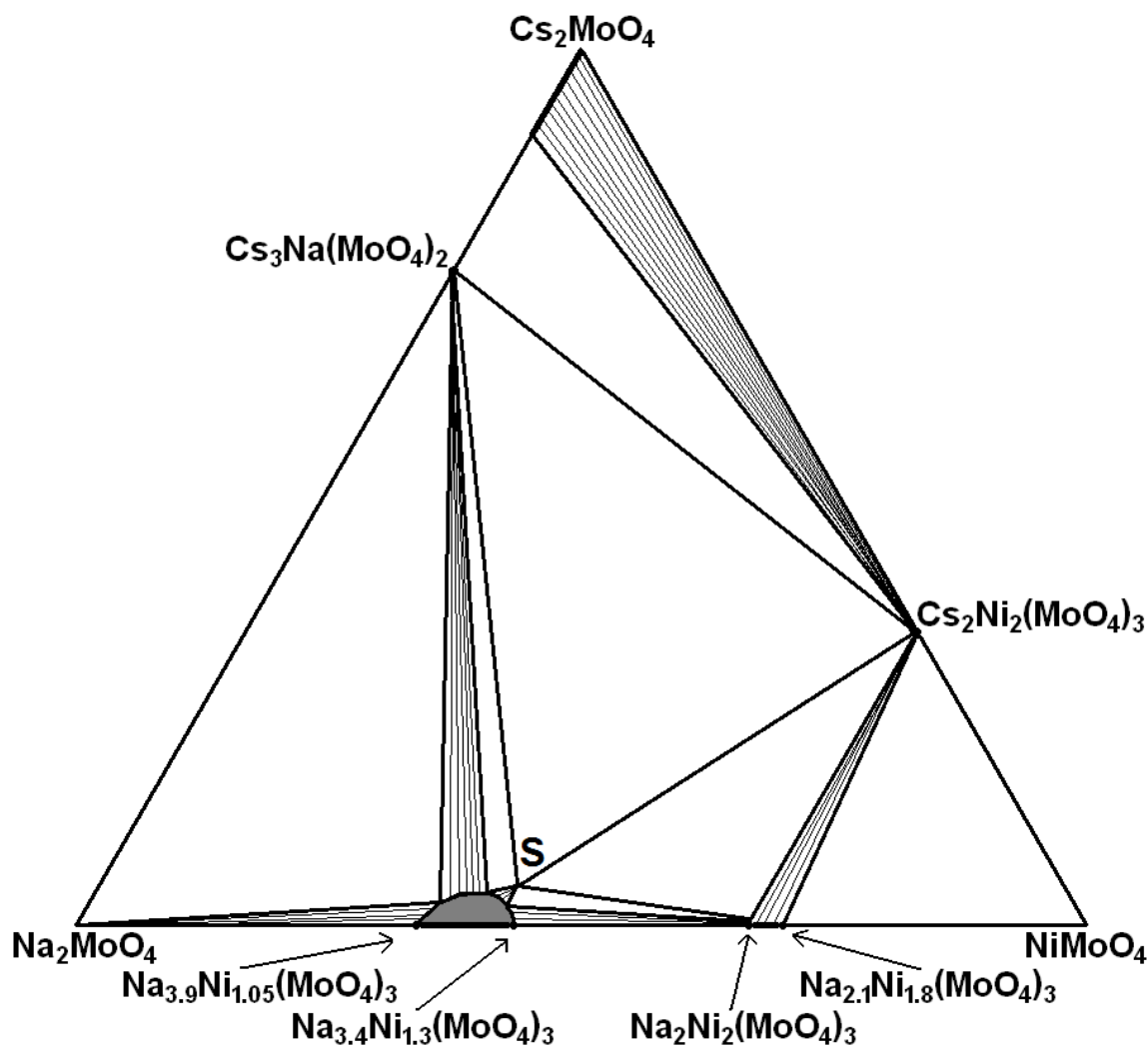


Рис. 38. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$ при 480°C , $\text{S} = \text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$.

Дифрактограмма образца $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$, спеченного при $T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$ из простых молибдатов цезия, натрия и никеля, хорошо согласуется с теоретической рентгенограммой, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа этого соединения (рис. 39). Соединение плавится с разложением при 656°C .

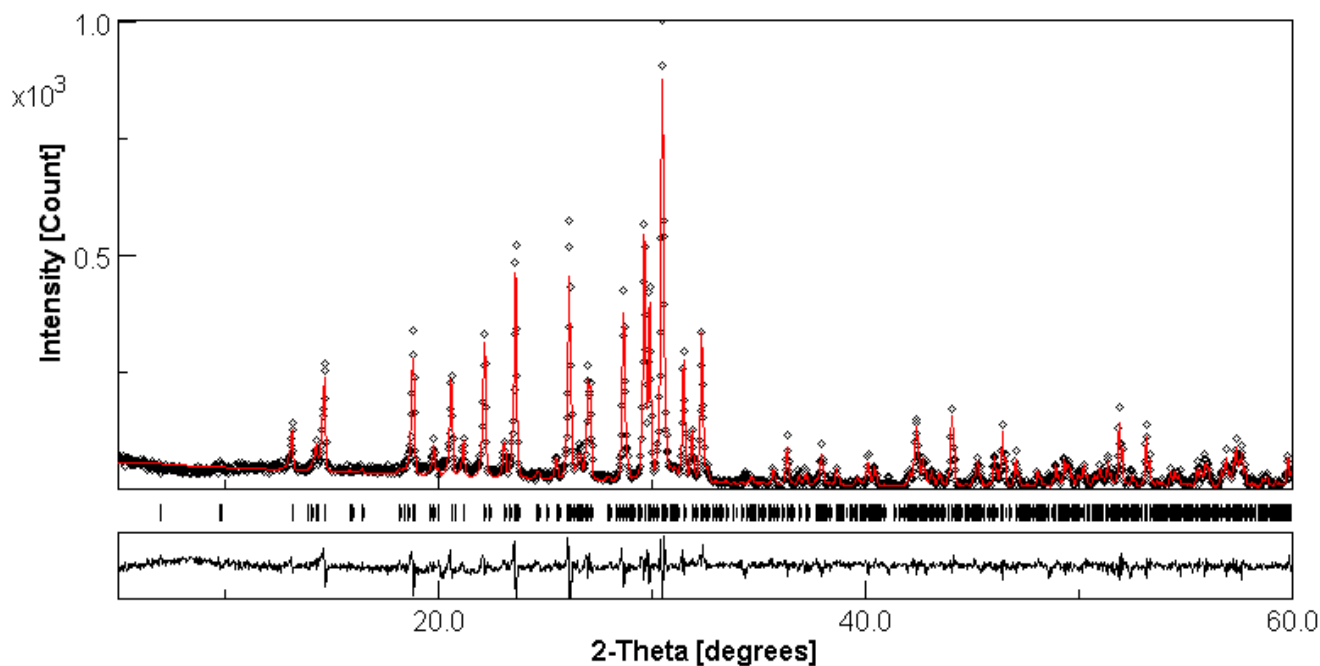


Рис. 39. Экспериментальная дифрактограмма спеченного образца $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ (черная) и вычисленная по структурным данным с кристалла (красная).

3.6. Рентгеноструктурное исследование тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$

Состав и строение тройных молибдатов, полученных нами при исследовании тройных систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$), были определены рентгеноструктурным анализом на монокристаллах. Эти фазы отличаются от двойных молибдатов как своей структурой, так и наличием отдельной области существования на фазовой диаграмме.

3.6.1. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

При изучении системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ методом раствор-расплавной кристаллизации были получены фиолетовые кристаллы тройного молибдата цезия, натрия и кобальта неизвестного состава (рис. 40). Так как это соединение получено впервые, было проведено его рентгеноструктурное исследование. Расшифровку структуры проводили в пр. гр. $Pbca$, подтверждённой в дальнейшем. Координаты тяжёлых атомов 4Cs и 12Mo для этой группы найдены прямыми методами определения знаков структурных амплитуд. После изотропного уточнения МНК этого набора атомов до

$R = 0.1888$ из распределения электронной плотности были установлены положения остальных базисных атомов: 5Co, 10Na и 48 атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.0625$. Анизотропное уточнение дало $R = 0,0485$, а анизотропное уточнение окончательной модели структуры, с введением на заключительном этапе расчетов поправки на вторичную экстинкцию, привело к $R = 0.0295$.

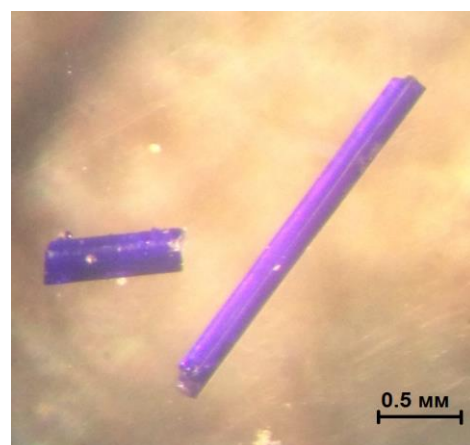


Рис. 40. Кристаллы $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Т а б л и ц а 25

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Pbca$
Параметры элементарной ячейки	$a = 13.6572(3) \text{ \AA}$ $b = 12.5063(3) \text{ \AA}$ $c = 27.9898(5) \text{ \AA}$
Объем ячейки (\AA^3)/ Z	4780.69(6) / 4
$d(\text{выч})$, г/см ³	4.134
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	7.92
Размеры кристалла, мм ³	0.18 × 0.7 × 0.06
Пределы углов отражения θ , град	3.67 – 59.41
Пределы индексов Миллера	$-15 \leq h \leq 19$, $-17 \leq k \leq 17$, $-39 \leq l \leq 28$
Число снятых отражений	30345
Число использованных отражений n [$I > 2\sigma(I)$]	6831 [$R(\text{int}) = 0.0365$]
Число уточняемых параметров p	361
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.013
Параметр абсолютной структуры	-0.01(4)
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0295
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0527
$R(F)$ для всех отражений	0.0436
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0696
Экстремумы $\Delta\rho$, е/ \AA^3	1.73 / -1.97

По результатам структурного исследования состав кристаллов был определен как $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены

в табл. 25, а также в табл. 38 и 39 Приложения. Состав кристаллов, определенный методом ЭДС – $\text{Na}_{10.34}\text{Cs}_{4.01}\text{Co}_{5.16}(\text{MoO}_4)_{12}$ согласуется со структурными данными.

Структура $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ родственна структурному типу аллюодита. Атомы молибдена имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.723(3)–1.805(3) Å. Один из катионов Co^{2+} нацело занимает свою позицию и имеет октаэдрическую координацию с расстояниями Co–O 2.046(4)–2.281(4) Å, остальные атомы кобальта занимают октаэдрические позиции совместно с атомами натрия с расстояниями (Na,Co)–O 2.085(4)–2.479(4) Å. Оставшаяся часть катионов натрия имеет деформированное октаэдрическое окружение с расстояниями Na–O 2.350(4)–2.870(4) Å. Кислородные октаэдры вокруг катионов Co^{2+} и Na^+ соединяются между собой общими ребрами и далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO_4 в сложный трехмерный каркас, который вдоль направления *b* разбивается на два вида слоев (рис. 41 а, б). В пустотах каркаса располагаются катионы цезия, которые имеют КЧ = 12 и расстояния Cs–O 2.939(3)–3.837(3) Å. Структура $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ (рис. 41 в) родственна аллюодиту, подробно данные структуры сравниваются в разделе 4.3.

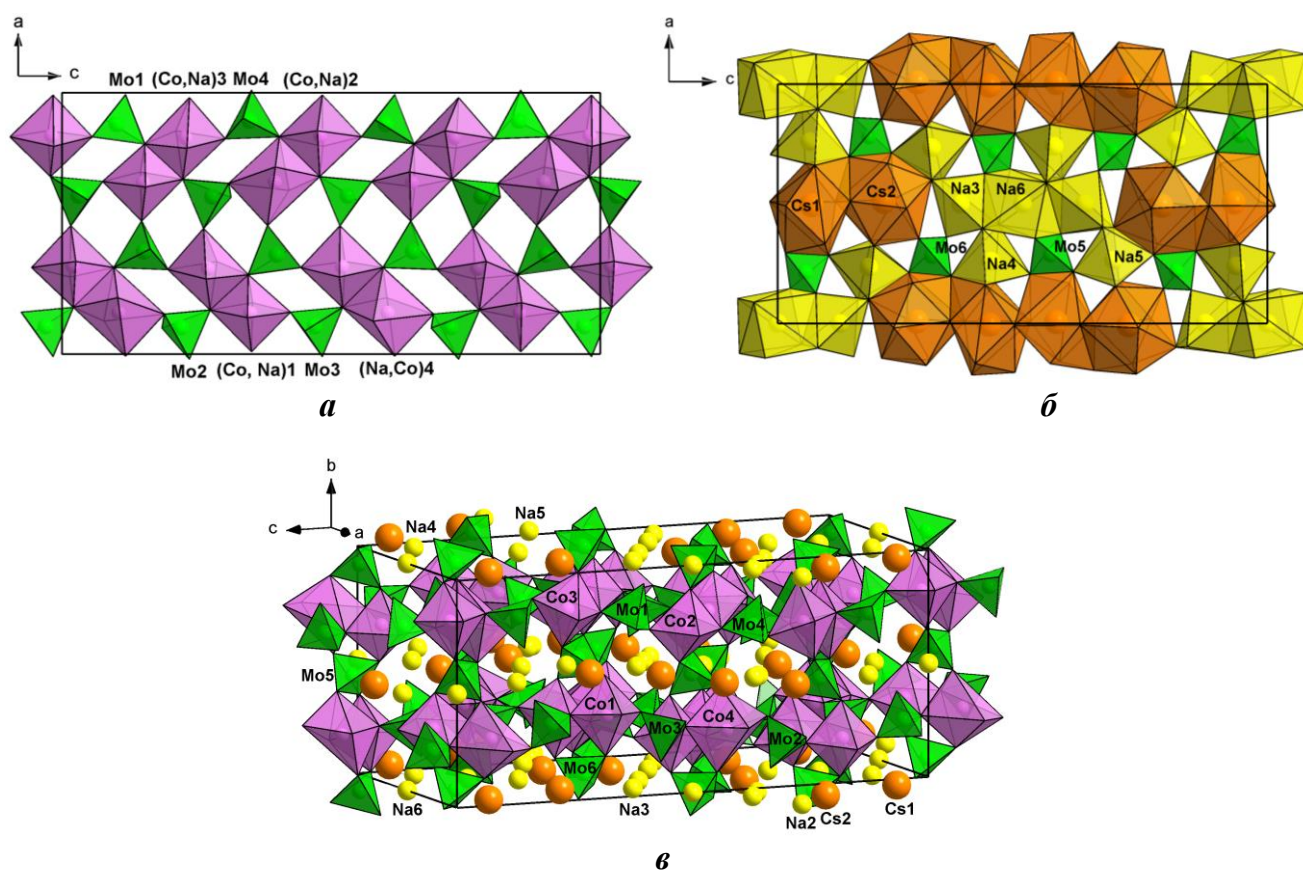


Рис. 41. Слои (а, б) и общий вид (в) структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

3.6.2. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

При изучении тройной системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$ кристаллизацией из раствора в расплаве $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ были получены сиреневые кристаллы тройного молибдата цезия, натрия и марганца неизвестного состава (рис. 42). Так как это соединение не было известно, проведено его рентгеноструктурное исследование. Расшифровку структуры проводили в пр. гр. $P2_1/c$, подтверждённой в дальнейшем. Координаты тяжёлых атомов 4Cs и 12Mo для этой группы найдены прямыми методами. После изотропного уточнения МНК выявленного набора атомов до $R = 0.1785$ из распределения электронной плотности были установлены положения остальных базисных атомов: 5Mn, 10Na и 48 атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.0716$.

Анизотропное уточнение позволило снизить $R = 0,0461$, а анизотропное уточнение окончательной модели структуры, с введением на заключительном этапе расчетов поправки на двойникование, привело к $R = 0.0397$. По результатам структурного исследования состав кристаллов был определен как $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 26, а также в табл. 40 и 41 Приложения.

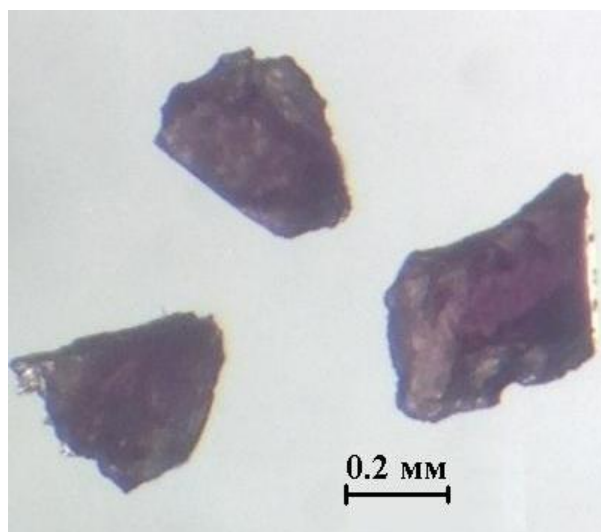


Рис. 42. Кристаллы $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

Структура $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ родственна структурному типу аллюодита и близка к строению $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Атомы молибдена имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с разбросом расстояний Mo–O 1.716(6)–1.817(5) Å. Один из катионов Mn^{2+} нацело занимает свою позицию и имеет октаэдрическую координацию с расстояниями Mn–O 2.037(6)–2.221(7) Å. Остальные атомы марганца совместно с атомами натрия в основном занимают октаэдрические позиции при общем интервале длин связей (Mn,Na)–O 2.119(6)–2.768(7) Å. Оставшаяся часть катионов натрия имеет деформированное октаэдрическое окружение с широким разбросом расстояний Na–O 2.384(7)–2.947(7) Å. Кислородные октаэдры вокруг катионов Mn^{2+} и Na^+ соединяются между собой общими ребрами и далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO_4 в сложный трехмерный каркас (рис. 43). В пустотах каркаса располагаются катионы цезия,

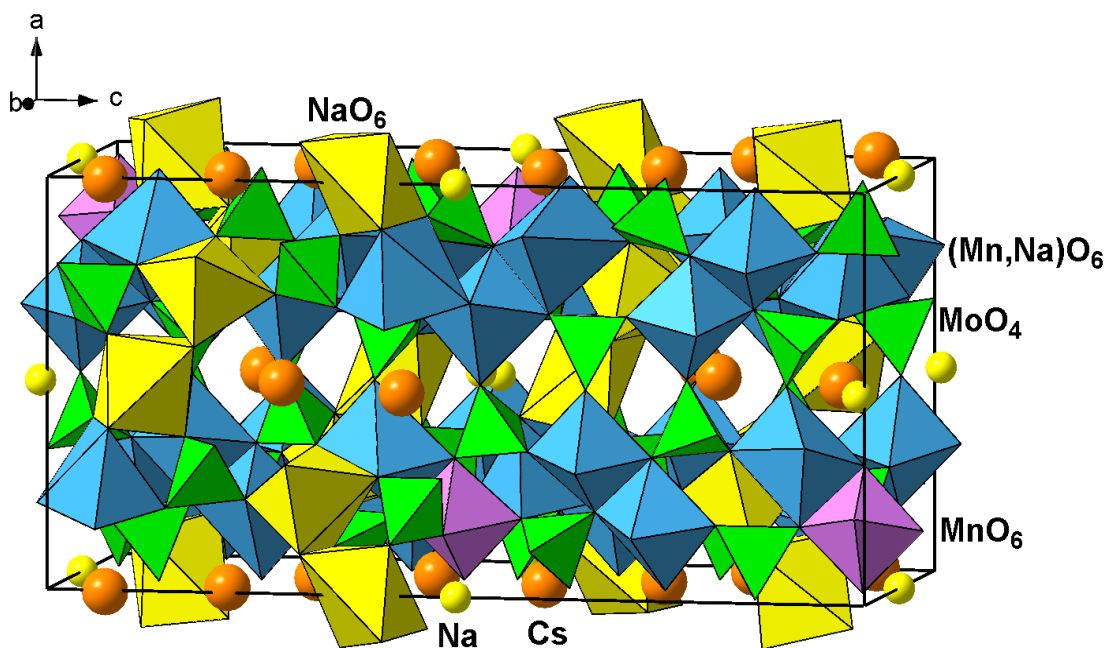


Рис. 43. Общий вид структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

Т а б л и ц а 26

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки	$a = 13.8597(2) \text{ \AA}$, $b = 12.5719(2) \text{ \AA}$ $c = 28.4209(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90.097(1)$
Объем ячейки (\AA^3)/ Z	4952.1(1) / 4
d(выч), г/см ³	3.964
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	7.249
Размеры кристалла, мм ³	0.06 × 0.03 × 0.03
Пределы углов отражения θ , град	1.43 – 33.20
Пределы индексов Миллера	$-18 \leq h \leq 21$, $-19 \leq k \leq 18$, $-43 \leq l \leq 43$
Число снятых отражений	40006
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	16155 [$R(\text{int}) = 0.0469$]
Число уточняемых параметров p	728
Коэффициент экстинкции	0.00008(1)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	0.960
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0397
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0903
$R(F)$ для всех отражений	0.0761
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.1152
Экстремумы $\Delta\rho$, е/ \AA^3	1.528 / -1.889

которые имеют КЧ = 10 и 11 с расстояниями Cs–O 2.934(6)–3.660(6) Å. Данная структура отличается от ромбического $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ понижением симметрии до моноклинной с небольшим отклонением угла β от 90° .

3.6.3. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$

При изучении системы Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – NiMoO_4 методом раствор-расплавной кристаллизации были получены желто-оранжевые кристаллы (рис. 44) тройного твердого раствора цезия, натрия и никеля на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$. Так как данная фаза получена впервые, было проведено ее рентгеноструктурное исследование. Координаты атомов 2Cs, 3Ni и 5Mo найдены прямыми методами определения знаков структурных амплитуд. После изотропного уточнения МНК этого набора атомов до $R = 0.2126$ были установлены положения четырех базисных атомов натрия и восемнадцати базисных атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.1623$. Анизотропное уточнение позволило получить $R = 0.0749$. Из повышенных тепловых параметров для Ni сделано предположение, что данная кристаллографическая позиция занимает совместно атомами Ni и Na, а из повышенных тепловых параметров для атомов Cs сделан вывод, что данные позиции заселены не полностью. Анизотропное уточнение окончательной модели структуры, с введением на заключительном этапе расчетов поправки на вторичную экстинкцию, привело к $R = 0.0383$. По результатам структурного исследования состав кристаллов был определен как $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 27, а также в табл. 42 и 43 Приложения.

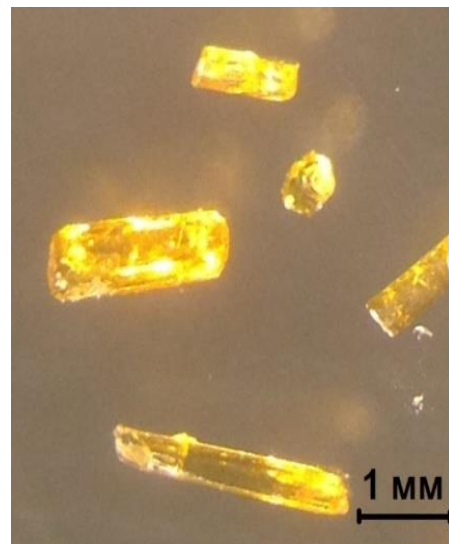


Рис. 44 Кристаллы $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$.

Структура $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ близко родственна аллюодиту. В структуре атомы молибдена имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.74(1)–1.80(1) Å. Атомы Ni(II) совместно с атомами натрия размещаются в кислородных октаэдрах с длинами связей (Ni, Na)–O 2.11(1)–2.21(1) Å. Остальные атомы натрия имеют деформированную октаэдрическую координацию с расстояниями Na–O 2.36(1)–2.66(1) Å. Кислородные октаэдры вокруг катионов Ni^{2+} и Na^+ соединяются

между собой общими ребрами и гранями, а далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO_4 в трехмерный каркас с широкими сквозными каналами, идущими параллельно оси c (рис. 45). Эти каналы заполнены катионами цезия и натрия, находящимися в одной позиции и имеющие КЧ = 8 с расстояниями (Cs, Na)–O 2.71(1)–3.18(1) Å

Т а б л и ц а 27

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$

Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$C2/c$
Параметры элементарной ячейки	$a = 36.0642(13)$ Å $b = 13.4106(5)$ Å $c = 7.0956(3)$ Å $\beta = 90.633(1)^\circ$
Объем ячейки (Å^3)/ Z	3431.5(2) / 12
$d(\text{выч})$, г/см ³	4.017
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	7.35
Размеры кристалла, мм ³	$0.09 \times 0.7 \times 0.05$
Пределы углов отражения θ , град	1.62 – 35.04
Пределы индексов Миллера	$-40 \leq h \leq 41$, $-21 \leq k \leq 21$, $-11 \leq l \leq 11$
Число снятых отражений	20693
Число использованных отражений n [$I > 2\sigma(I)$]	6034 [$R(\text{int}) = 0.0312$]
Число уточняемых параметров p	281
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]]^{1/2}$	0.977
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0383
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.1121
$R(F)$ для всех отражений	0.0987
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.1467
Экстремумы $\Delta\rho$, е/Å ³	1.26 / -2.81

Структура $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ близка к аллюодитоподобному двойному молибдату $\text{Na}_{4-x}\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ и является его утроенной по объему сверхструктурой. Она отличается от исходной как изменениями заселенностей позиций (Ni, Na) и (Cs, Na), так и небольшими сдвигами ряда атомов; подробнее данные различия описаны в разделе 4.2.2. Переход к ячейке аллюодита имеет вид: $\mathbf{a} = (\mathbf{a}' - 2\mathbf{c}')/3$, $\mathbf{b} = \mathbf{b}'$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}'$, где \mathbf{a}' , \mathbf{b}' и \mathbf{c}' – векторы элементарной ячейки $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – векторы ячейки аллюодита. Приведенные к ячейке аллюодита параметры: $a = 12.8697$, $b = 13.4106$, $c = 7.0956$ Å, $\beta = 111.564^\circ$.

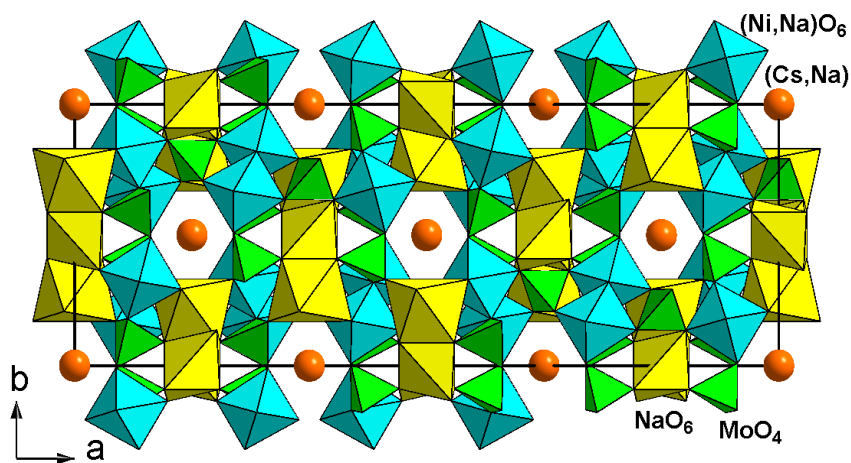


Рис. 45. Проекция структуры $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ вдоль оси c .

3.7. Рентгеноструктурное исследование двойных молибдатов и твердых растворов на их основе в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)

В ходе экспериментов по раствор-расплавной кристаллизации в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) помимо двух описанных выше тройных молибдатов $\text{Cs}_4\text{Na}_{10}\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Co, Mn}$) нами получены кристаллы двойных молибдатов и цезийсодержащих твердых растворов на их основе, которые ранее не были структурно охарактеризованы. Нами выполнены рентгеноструктурные исследования ряда таких фаз, результаты которых приведены ниже.

3.7.1. Рентгеноструктурное исследование $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$

В ходе изучения системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ [164] кристаллизацией расплава однофазного спека $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ получены его кристаллы в виде бесцветных гексагональных пластинок (рис. 46), что помогло подтвердить образование этого соединения в системе.

Расшифровку и уточнение структуры проводили в пр. гр. $P\bar{3}m1$. Координаты тяжелых атомов Mo, Na и двух Cs найдены прямыми методами определения знаков структурных амплитуд. После изотропного уточнения МНК выявленного набора атомов до $R = 0.2454$ из распределе-

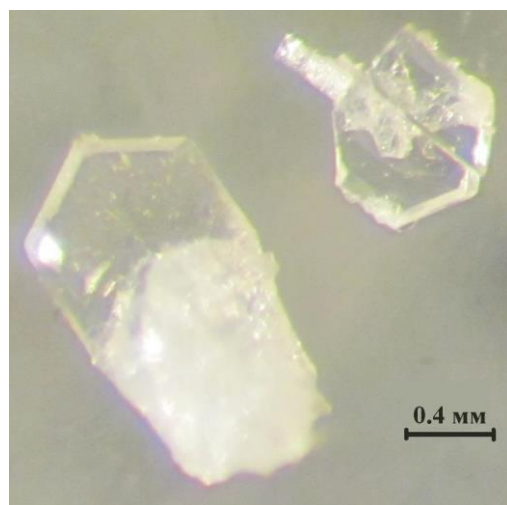


Рис. 46. Кристаллы $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$.

ния электронной плотности были установлены положения двух базисных атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.0563$. Анизотропное уточнение окончательной модели структуры привело к $R = 0.0131$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 28, а также в табл. 44 и 45 Приложения. В структуре $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, изотипной глазериту $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.723(14)–1.771(5) Å. Атомы натрия располагаются в октаэдрах с равными длинами связей Na–O 2.541(5) Å. Основу структуры составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO_4 -тетраэдров и NaO_6 -октаэдров (рис. 47). Эти слои разделены прослойками икосаэдров $\text{Cs}(1)\text{O}_{12}$ и полиэдров цезия с КЧ = 10 с расстояниями Cs–O 2.900(14)–3.670(1) Å.

Т а б л и ц а 28

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$

Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$P \bar{3}m1$
Параметры элементарной ячейки	$a = 6.3461(2)$ Å $c = 8.2209(3)$ Å
Объем ячейки (Å ³)/ Z	286.72(2) / 1
d(выч), г/см ³	4.295
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	11.620
Размеры кристалла, мм ³	0.04 × 0.04 × 0.03
Пределы углов отражения θ , град	2.48 – 28.31
Пределы индексов Миллера	$-6 \leq h \leq 8,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-10 \leq l \leq 9$
Число снятых отражений	2786
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	307 [$R(\text{int}) = 0.0238$]
Число уточняемых параметров p	21
Коэффициент экстинкции	0.015(1)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.169
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0131
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0311
$R(F)$ для всех отражений	0.0132
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0311
Экстремумы $\Delta\rho$, e/Å ³	0.342 / –0.704

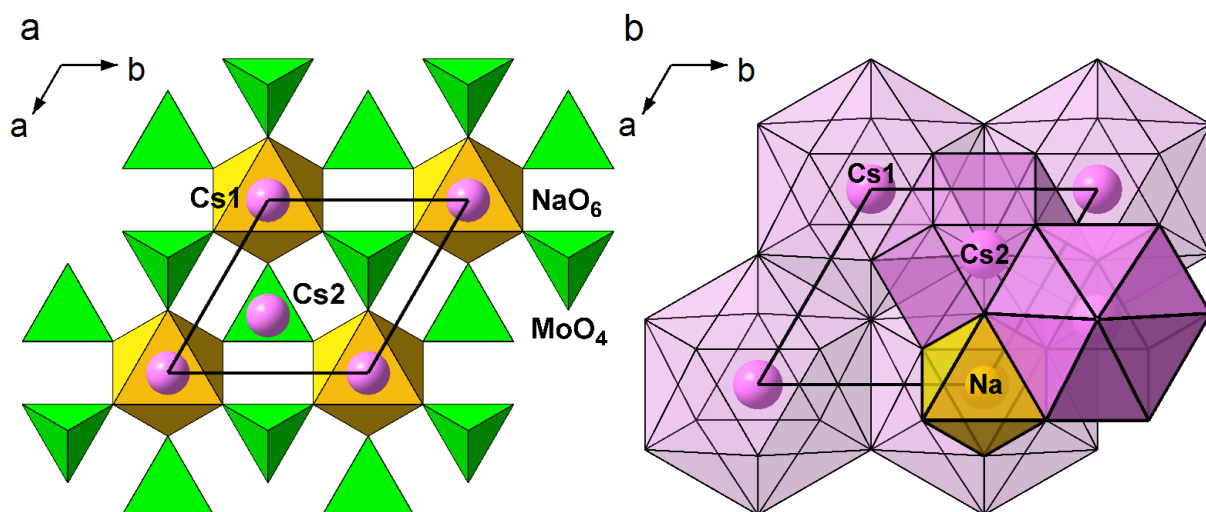


Рис. 47. Проекция структуры $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ на плоскость (001): *a* – слой тетраэдров MoO_4 и октаэдров NaO_6 , *b* – слой икосаэдров $\text{Cs}(1)\text{O}_{12}$ и полиэдров $\text{Cs}(2)\text{O}_{10}$.

Дифрактограмма образца $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, спеченного при температурах 400–420°C из простых молибдатов цезия и натрия, хорошо согласуется с теоретической рентгенограммой, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа этого соединения (рис. 48), уточненные параметры элементарной ячейки составляют: $a = 6.3290(3) \text{ \AA}$, $c = 8.2044(7) \text{ \AA}$.

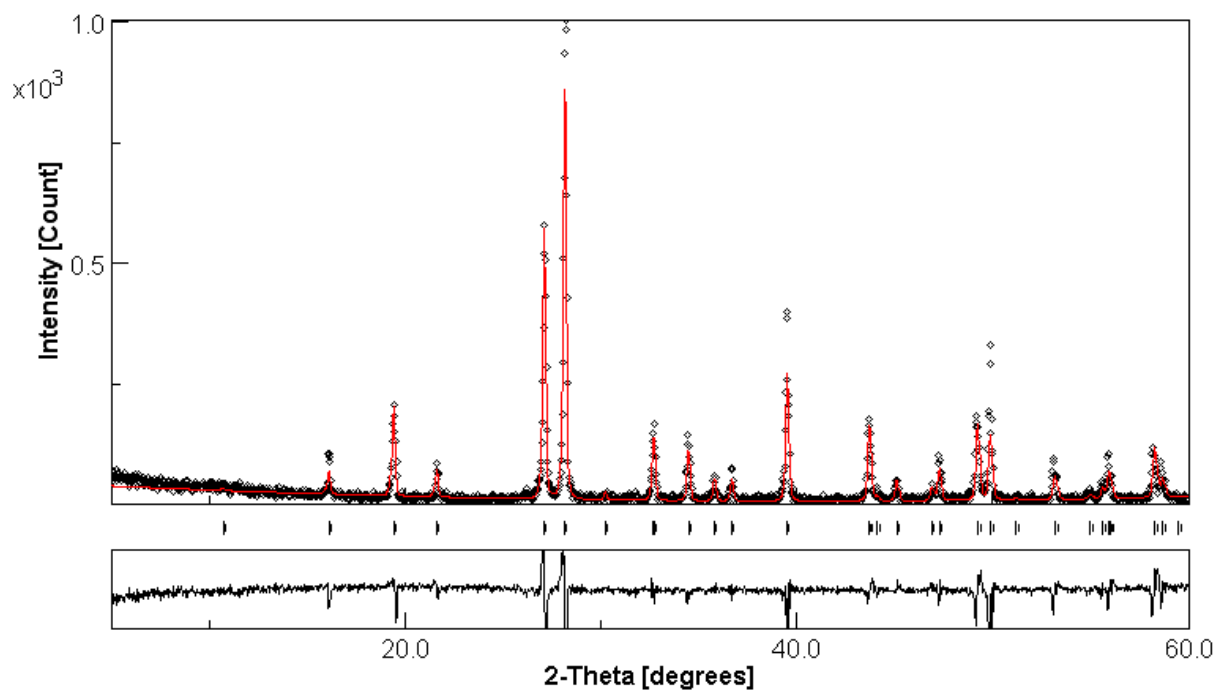


Рис. 48. Сравнение экспериментальной дифрактограммы $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ (черная) с вычисленной по монокристалльным структурным данным (красная) и разностный профиль.

3.7.2. Рентгеноструктурное исследование $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ и $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$

Кристаллизацией однофазного спека были получены бесцветные изометричные кристаллы $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ [164] и далее проведено их рентгеноструктурное исследование. Расшифровку структуры проводили в пр. гр. $I \bar{4}3d$, которая была подтверждена при дальнейшем уточнении структуры. Координаты тяжелых атомов Cs, Mo и Zn для этой группы найдены прямыми методами определения знаков структурных амплитуд. После изотропного уточнения МНК выявленного набора атомов до $R = 0.1213$ из распределения электронной плотности были установлены положения двух базисных атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.0712$. Анизотропное уточнение позволило получить $R = 0.0314$. Анизотропное уточнение окончательной модели структуры с учетом разупорядочения атомов цезия относительно их среднего положения (расщепления) привело к $R = 0.0120$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 29, а также в табл. 46 и 47 Приложения. Полученная нами модель структуры $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ отличается от литературных данных [135, 136] смещением цезия из позиции $\bar{4}$ в общую позицию и его разупорядочением относительно среднего положения (рис. 49).

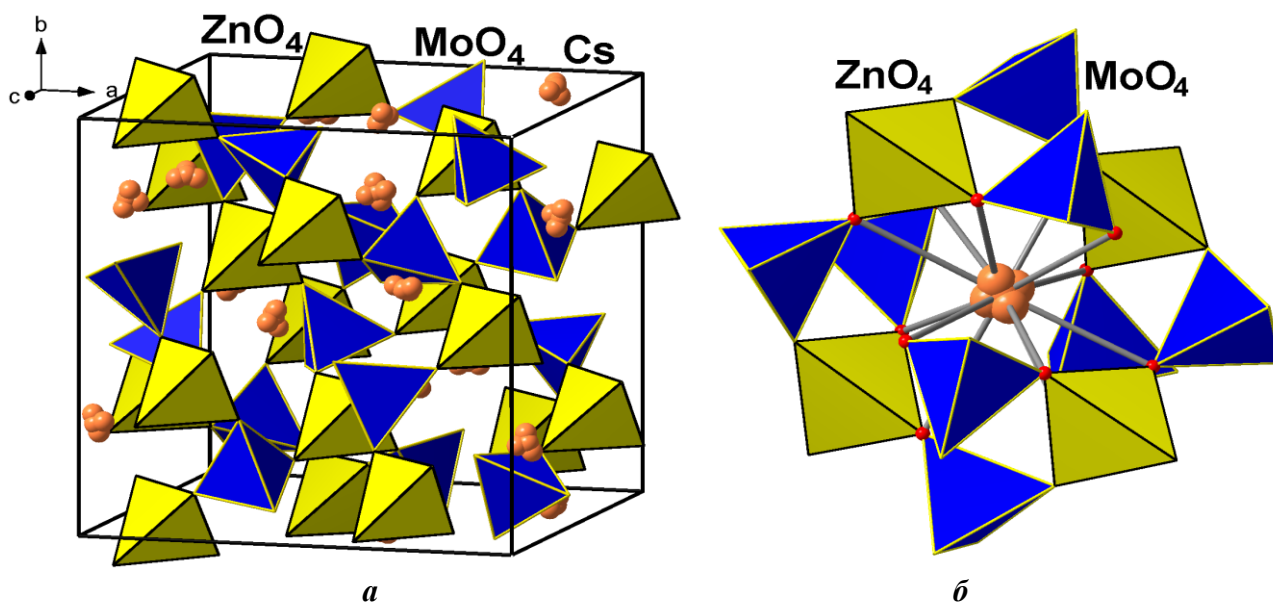


Рис. 49. Общий вид структуры $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ (а) и окружение расщепленной позиции цезия (б).

Кристаллизацией однофазного спека были получены бесцветные изометричные кристаллы $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ (рис. 50) и далее проведено их рентгеноструктурное исследование. Для этого использован полный набор координат структуры двойного молибда-

та $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$. Уточнение всех базисных атомов в анизотропном варианте дало $R = 0.0121$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 29, а также в табл. 48 и 49 Приложения.

Т а б л и ц а 29

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$

Сингония	Кубическая	Кубическая
Пространственная группа	$I \bar{4}3d$	$I \bar{4}3d$
Параметр элементарной ячейки, Å	$a = 12.2568(2)$ Å	$a = 12.3134(1)$ Å
Объем ячейки (Å ³)/ Z	1841.33(5) / 2	1866.96(3) / 4
d(выч), г/см ³	4.319	4.239
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	11.683	10.980
Размеры кристалла, мм ³	0.07 × 0.06 × 0.05	0.16 × 0.10 × 0.05
Пределы углов отражения θ , град	4.07 – 31.24	4.05 – 32.47
Пределы индексов Миллера	$-14 \leq h \leq 17,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-13 \leq l \leq 18$
Число снятых отражений	8988	8921
Число использованных отражений n [$I > 2\sigma(I)$]	504 [$R(\text{int}) = 0.0134$]	569 [$R(\text{int}) = 0.0197$]
Число уточняемых параметров p	31	30
Коэффициент экстинкции	0.00090(5)	Не уточнялся
Добротность подгонки	1.265	1.152
$S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$		
Параметр абсолютной структуры	0.05(2)	-0.01(4)
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0120	0.0121
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0288	0.0305
$R(F)$ для всех отражений	0.0125	0.0124
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0289	0.0306
Экстремумы $\Delta\rho$, е/Å ³	0.270 / -0.309	0.343 / -0.659

«Тройной молибдат» $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ изоструктурен $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [135, 136], но в нем ZnO_4 -тетраэдры совместно заселены катионами Zn^{2+} и Na^+ . В пустотах каркаса из соединенных вершинами тетраэдров MoO_4 ($\text{Mo}-\text{O}$ 1.708(6)–1.773(3) Å) и $(\text{Zn, Na})\text{O}_4$ размещаются ионы Cs^+ с КЧ = 12 и длинами связей $\text{Cs}-\text{O}$ 3.264(4)–3.350(1) Å. Расстояние $(\text{Zn, Na})-\text{O}$ 1.992(5) Å в $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ немного больше длины связи

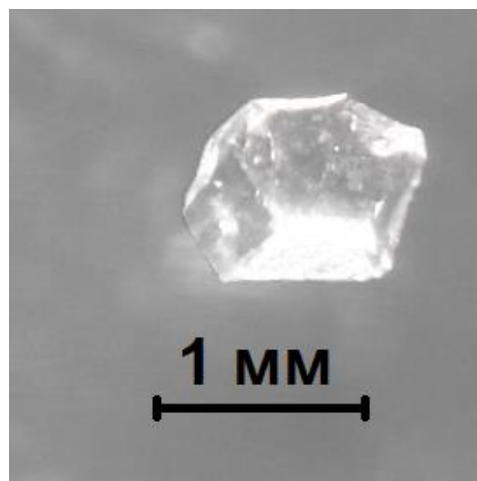


Рис. 50. Кристалл $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Zn–O 1.975(8) Å в $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [135]. Полученная нами модель структуры $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, как и наши данные по структуре $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, отличается от литературных данных [135, 136] смещением части атомов цезия из позиции $\bar{4}$ в общую позицию и его разупорядочением относительно среднего положения (рис. 49) [164].

3.7.3. Рентгеноструктурное исследование $\text{Cs}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$)

Кристаллы двойных молибдатов получали спонтанной кристаллизацией с использованием в качестве шихты смеси Cs_2MoO_4 и MnMoO_4 (CoMoO_4), в качестве растворителя использовали $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, соотношение шихта : растворитель = 1:1. Ограниченные кристаллы кубических фаз в виде усеченных октаэдров – розовых с Mn или темно-синих с Co (рис. 51) получены после суточной выдержки расплавленных смесей при 560–600 °С и их охлаждением со скоростью 2 град / ч до 400 °С. Расшифровку структуры цезий-марганцевого молибдата в пр. гр. $P2_13$ проводили прямыми методами. Из E -синтеза нашли пики атомов металлов, а атомы кислорода найдены из последующих разностных синтезов электронной плотности. Полученная модель структуры уточнена в изотропном приближении до $R = 0.0417$. Уточнение окончательной модели структуры с поправкой на вторичную экстинкцию провели в анизотропном варианте до $R = 0.0123$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 30, а также в табл. 50 и 51 Приложения.

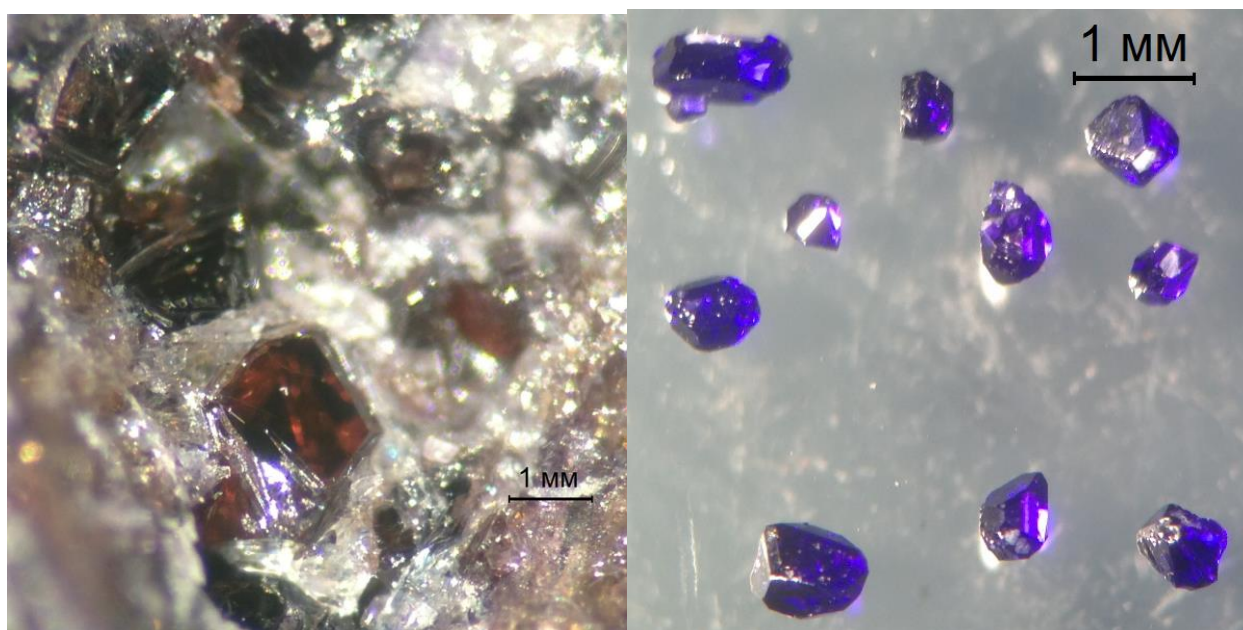
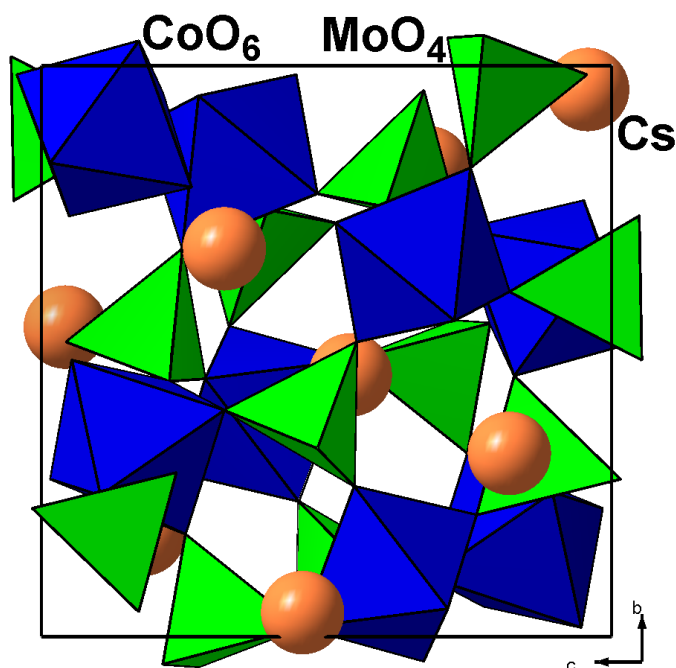


Рис. 51. Кристаллы $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (слева) и $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ (справа).

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$

Сингония	Кубическая	Кубическая
Пространственная группа	$P2_13$	$P2_13$
Параметр элементарной ячейки, Å	$a = 11.0355(1)$	$a = 10.8511(2)$
Объем ячейки (Å ³)/ Z	1343.93(2) / 4	1277.68(2) / 4
$d(\text{выч})$, г/см ³	4.228	4.489
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	9.937	11.072
Размеры кристалла, мм ³	$0.08 \times 0.07 \times 0.06$	$0.07 \times 0.07 \times 0.05$
Пределы углов отражения θ , град	4.53 – 63.76	5.18 – 60.69
Пределы индексов Миллера	$-15 \leq h \leq 16,$ $-14 \leq k \leq 16,$ $-14 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 15,$ $-9 \leq k \leq 15,$ $-15 \leq l \leq 13$
Число снятых отражений	13560	10714
Число использованных отражений n	1550	1302
$[I > 2\sigma(I)]$	$[R(\text{int}) = 0.0328]$	$[R(\text{int}) = 0.0293]$
Число уточняемых параметров p	59	59
Коэффициент экстинкции	0.00070(7)	0.00121(6)
Добротность подгонки	0.495	1.111
$S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]]^{1/2}$		
Параметр абсолютной структуры	0.01(1)	0.00(1)
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0123	0.0100
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0306	0.0248
$R(F)$ для всех отражений	0.0132	0.0106
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0308	0.0249
Экстремумы $\Delta\rho$, е/Å ³	0.581 / -0.408	0.543 / -0.238

Рис. 52. Проекция структуры $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ вдоль оси a .

Тройные молибдаты $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ изоструктурны лангбейниту $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ [138], на рис. 52 структура $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ показана вдоль оси a . В структурах $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ одиночные октаэдры MO_6 соединяются по общим вершинам с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный ажурный каркас. В крупных полостях каркаса располагаются два сорта ионов цезия с КЧ = 9 и 12.

3.7.4. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$ и цезийсодержащих твердых растворов типа аллюодита в системах Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$)

Кристаллизацией расплава состава: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CoMoO}_4 + 2\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ были получены темно-синие призматические кристаллы $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$ [165]. Расшифровку структуры проводили в пр. гр. $C2/c$, которая подтверждена успешным уточнением структурных параметров. Координаты атомов металлов для этой группы найдены прямыми методами. После изотропного уточнения МНК выявленного набора атомов до $R = 0.1842$ были установлены положения базисных атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.0537$. Анизотропное уточнение окончательной модели структуры привело к $R = 0.0207$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 31, а также в табл. 54 и 55 Приложения. Состав кристаллов, определенный методом ЭДС – $\text{Na}_{3.27}\text{Co}_{1.16}\text{Mo}_{3.07}\text{O}_{12}$ – согласуется со структурными данными.

В структуре $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$ типа аллюодита атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями $\text{Mo}-\text{O}$ 1.740(2)–1.787(2) Å. Атомы кобальта и натрия располагаются в октаэдрах с длинами связей $(\text{Co}, \text{Na})-\text{O}$ 2.129(2)–2.286(2) Å, остальные атомы натрия располагаются в позициях трех типов: искаженный октаэдр ($\text{Na}-\text{O}$ 2.345(2)–2.456(2) Å), искаженная тетрагональная призма ($\text{Na}-\text{O}$ 2.498(2)–3.170(2) Å), восьмивершинник ($\text{Na}-\text{O}$ 2.569(2)–3.163(4) Å). В данной структуре кислородные октаэдры вокруг катионов Co^{2+} и Na^+ соединяются между собой общими ребрами и гранями и далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO_4 в трехмерный каркас, который параллельно (100) разбивается на два вида слоев (рис. 53). В одном из таких слоев параллельно оси c проходят широкие сквозные каналы, заполненные ионами натрия, имеющими КЧ = 8.

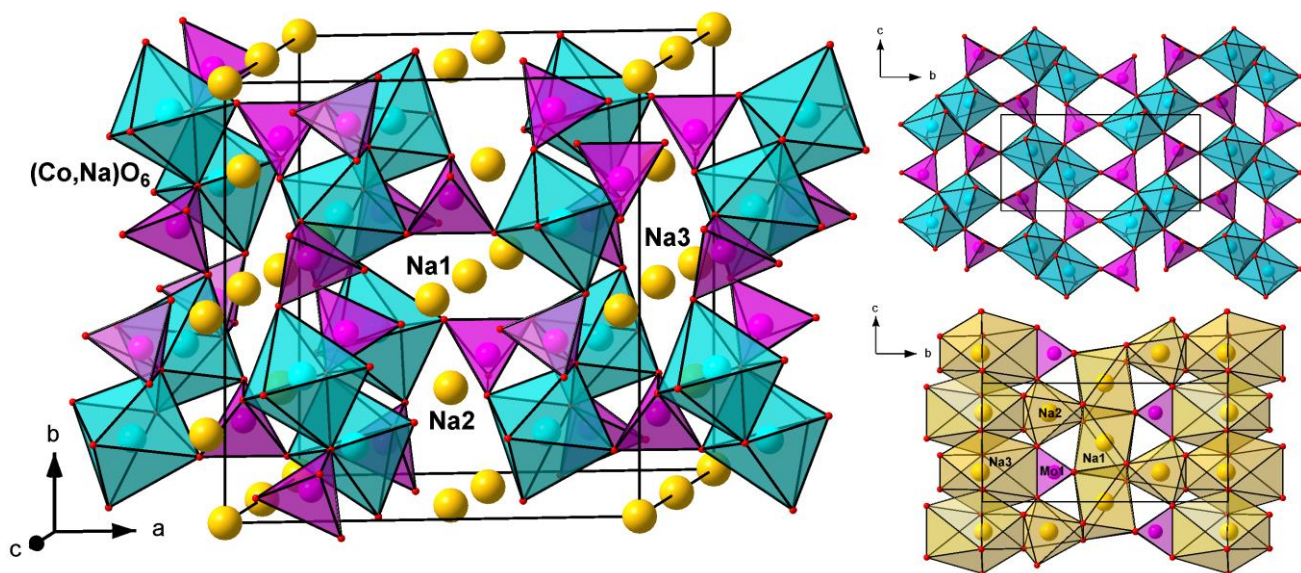


Рис. 53. Общий вид и слои в структуре $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$

При изучении систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) [166] методом раствор-расплавной кристаллизации были получены призматические кристаллы (рис. 54) на основе аллюодитоподобных двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$), в которых часть атомов натрия замещена на цезий. Первым в этом изоструктурном ряду был получен кристалл с марганцем, поэтому расшифровку и описание структуры проводили на его основе. Структуры кристаллов с магнием и кобальтом определены путем подстановки и уточнения координат атомов из структуры цезий-натрий-марганцевого молибдата.

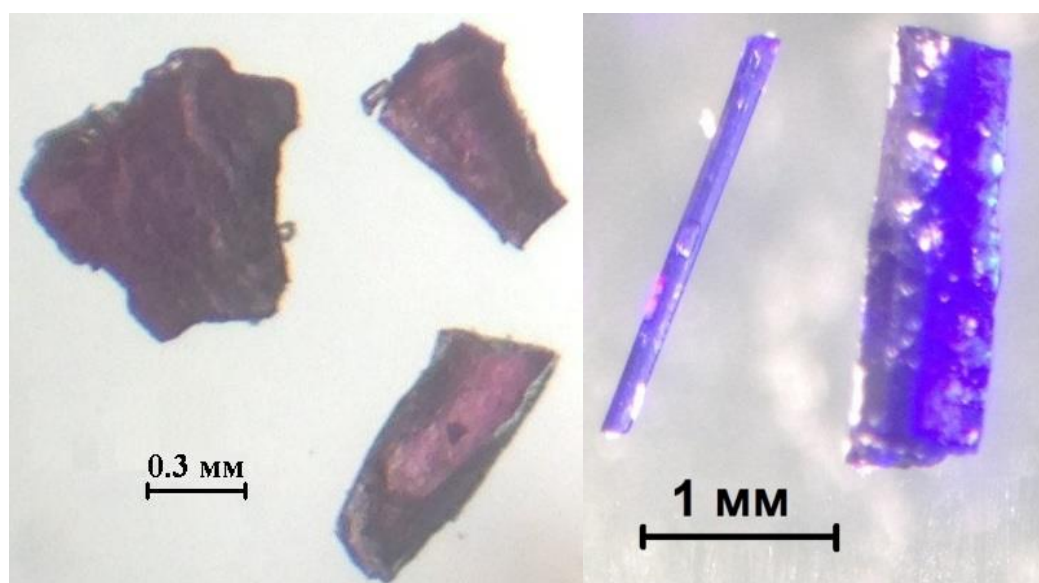


Рис. 54. Кристаллы $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$ (слева) и $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$ (справа).

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.95}\text{Cs}_{0.03}\text{Mg}_{1.01}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$

Состав фазы	$\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{3.95}\text{Cs}_{0.03}\text{Mg}_{1.01}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$
Параметры элементарной ячейки	$a = 12.6381(3) \text{ \AA}$ $b = 13.4888(4) \text{ \AA}$ $c = 7.1244(2) \text{ \AA}$ $\beta = 112.127(1)^\circ$	$a = 12.6609(5) \text{ \AA}$ $b = 13.5966(5) \text{ \AA}$ $c = 7.1646(3) \text{ \AA}$ $\beta = 112.284(1)^\circ$	$a = 13.3659(3) \text{ \AA}$ $b = 13.6897(3) \text{ \AA}$ $c = 7.1692(2) \text{ \AA}$ $\beta = 112.727(1)^\circ$	$a = 13.0917(8) \text{ \AA}$ $b = 13.8443(8) \text{ \AA}$ $c = 7.1217(4) \text{ \AA}$ $\beta = 112.331(2)^\circ$
Объем ячейки (\AA^3)/ Z	1125.07(5) / 4	1141.24(8) / 4	1209.93(5) / 4	1168.1(1) / 4
d(выч), г/см ³	3.748	3.526	3.767	3.835
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	5.359	3.819	6.182	6.150
Размеры кристалла, мм ³	0.08 × 0.06 × 0.04	0.07 × 0.06 × 0.03	0.07 × 0.06 × 0.06	0.09 × 0.06 × 0.05
Пределы углов отражения θ , град	2.30 – 35.87	2.48 – 31.55	3.98 – 30.51	2.26 – 27.47
Пределы индексов Миллера	$-10 \leq h \leq 20,$ $-20 \leq k \leq 22,$ $-11 \leq l \leq 11$	$-18 \leq h \leq 17,$ $-19 \leq k \leq 13,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-18 \leq h \leq 19,$ $-19 \leq k \leq 17,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-9 \leq l \leq 9$
Число снятых отражений	6883	5816	6450	8437
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	2629 [$R(\text{int}) = 0.0179$]	1748 [$R(\text{int}) = 0.0181$]	1846 [$R(\text{int}) = 0.0129$]	1321 [$R(\text{int}) = 0.0218$]
Число уточняемых параметров p	98	98	98	98
Коэффициент экстинкции	0.00075(8)	0.0011(2)	0.00169(7)	0.00029(6)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.169	1.164	1.101	1.177
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0207	0.0233	0.0147	0.0367
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0458	0.0611	0.0337	0.0733
$R(F)$ для всех отражений	0.0265	0.0241	0.0157	0.0392
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0474	0.0615	0.0340	0.0741
Экстремумы $\Delta\rho$, е/Å ³	1.02 / -1.33	1.99 / -0.76	1.09 / -0.93	0.89 / -1.84

Расшифровка структуры $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$ выполнена в пр. гр. $C2/c$. Координаты атомов Cs, Mn и Mo найдены прямыми методами определения знаков структурных амплитуд. После изотропного уточнения МНК этого набора атомов до $R = 0.1823$ были установлены положения двух базисных атомов натрия и шести базисных атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.1182$. Анизотропное уточнение позволило получить $R = 0.0936$. Из повышенного теплового параметра для Mn сделано предположение, что данная кристаллографическая позиция занимает совместно атомами Mn и Na, а из повышенного теплового параметра для Cs сделан вывод, что данная позиция заселена не полностью. Анизотропное уточнение окончательной модели структуры, с введением на заключительном этапе расчетов поправки на вторичную экстинкцию, привело к $R = 0.0147$. По результатам структурного исследования состав кристаллов был определен как $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 31, а также в табл. 56–61 Приложения. Для кобальтового образца состав, определенный методом ЭДС, – $\text{Na}_{3.28}\text{Cs}_{0.40}\text{Co}_{1.14}(\text{MoO}_4)_3$, удовлетворительно согласуется со структурными данными.

3.7.5. Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$

Кристаллы двойных молибдатов получали спонтанной кристаллизацией с использованием в качестве шихты смеси Na_2MoO_4 и MgMoO_4 (MnMoO_4). Растворителями служили $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{MoO}_3$ [167]. Наиболее крупные (до 3 мм в поперечнике) и хорошо ограненные кристаллы триклинных фаз в виде бесцветных (с Mg) или зеленовато-коричневых (с Mn) шестиугольных призм получены охлаждением смесей $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{MnMoO}_4 + 2\text{MoO}_3$ после суточной выдержки при 660 – 700 °С со скоростью 2 – 4 град./ч до 450 – 500 °С. Расшифровку структуры кристалла натрий-магниевого молибдата в рамках пр. гр. $P \bar{1}$ проводили прямыми методами определения фаз структурных амплитуд. Из E -синтеза нашли пики, принятые за атомы металлов, а базисные атомы кислорода найдены из последующих разностных синтезов электронной плотности. Полученная модель структуры была уточнена в изотропном приближении до $R = 0.0353$. Дальнейший ход расшифровки структуры контролировали сравнением с изоструктурным $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [104]. Уточнение окончательной модели структуры с поправкой на смещение атома Na(1) и центра

симметрии провели в анизотропном варианте до $R = 0.0188$. Для уточнения структуры выращенного кристалла триклинного натрий-марганцевого молибдата использовали полный набор координат структуры натрий-магниевого молибдата, что в анизотропном варианте для всех базисных атомов дало $R = 0.0175$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 32, а также в табл. 62–65 Приложения.

Т а б л и ц а 32

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$

Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 6.9577(1) \text{ \AA}$, $b = 8.6330(2) \text{ \AA}$, $c = 10.2571(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.933(1)^\circ$ $\beta = 104.864(1)^\circ$ $\gamma = 103.453(1)^\circ$	$a = 7.0778(2) \text{ \AA}$, $b = 8.8115(2) \text{ \AA}$, $c = 10.4256(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.521(1)^\circ$ $\beta = 105.639(1)^\circ$ $\gamma = 103.233(1)^\circ$
Объем ячейки (\AA^3)/ Z	537.27(2)/ 2	566.45(2)/ 2
$d(\text{выч})$, г/см ³	3.517	3.735
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	3.698	5.687
Размеры кристалла, мм ³	0.10 × 0.10 × 0.08	0.08 × 0.06 × 0.04
Пределы углов отражения θ , град	2.21 – 28.32	2.18 – 28.34
Пределы индексов Миллера	$-6 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 13$
Число снятых отражений	4760	4992
Число использованных отражений n [$I > 2\sigma(I)$]	2601 [$R(\text{int}) = 0.0203$]	2769 [$R(\text{int}) = 0.0203$]
Число уточняемых параметров p	185	185
Коэффициент экстинкции	0.0117(9)	0.0090(6)
Добротность подгонки	1.092	1.151
$S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$		
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0188	0.0175
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0495	0.0440
$R(F)$ для всех отражений	0.0195	0.0182
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0499	0.0443
Экстремумы $\Delta\rho$, е/Å ³	1.140 / –1.015	0.583 / –0.679

В изученных структурах все атомы занимают общие позиции, хотя Na(1) располагается близко к центру инверсии. Три кристаллографически различных атома молибдена имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с близкими значениями средних расстояний Mo–O 1.753–1.767 Å. Атомы M(1) и M(2) ($M = \text{Mg}, \text{Mn}$) находятся в стандартных кислородных октаэдрах с примерно равными средними расстояниями

2.09 Å (Mg) и 2.17 Å (Mn). Смешанно-заселенная позиция $M(3)$ обладает тригонально-бипирамидальной кислородной координацией со средними расстояниями $M(3)$ –O 2.23 и 2.29 Å для $M = \text{Mg}$, Mn соответственно. Атомы Na(1) в обеих структурах расположены внутри вытянутых октаэдров с расстояниями Na(1)–O 2.29–2.96 Å (Mg) и 2.39–2.88 Å (Mn), однако, если отбросить если отбросить самые большие расстояния Na(1)–O, координация атомов Na(1) сводится к тетрагонально-пирамидальной. На рис. 55 представлен общий вид структуры $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ в полиэдрах, где хорошо видны сквозные каналы с атомами натрия и centrosимметричные пары соединенных по ребрам $\text{Mg}(1)\text{O}_6$ и $\text{Mg}(2)\text{O}_6$ -октаэдров. Эти пары октаэдров соединяются тригональными бипирамидами $(\text{Na}, \text{Mg})\text{O}_5$ в зигзагообразные ленты. Ленты объединяются через $\text{Mo}(2)\text{O}_4$ и $\text{Mo}(3)\text{O}_4$ -тетраэдры в своеобразные слои, параллельные (101). Эти слои связаны в трехмерный каркас через общие вершины MoO_4 -тетраэдров всех трех сортов.

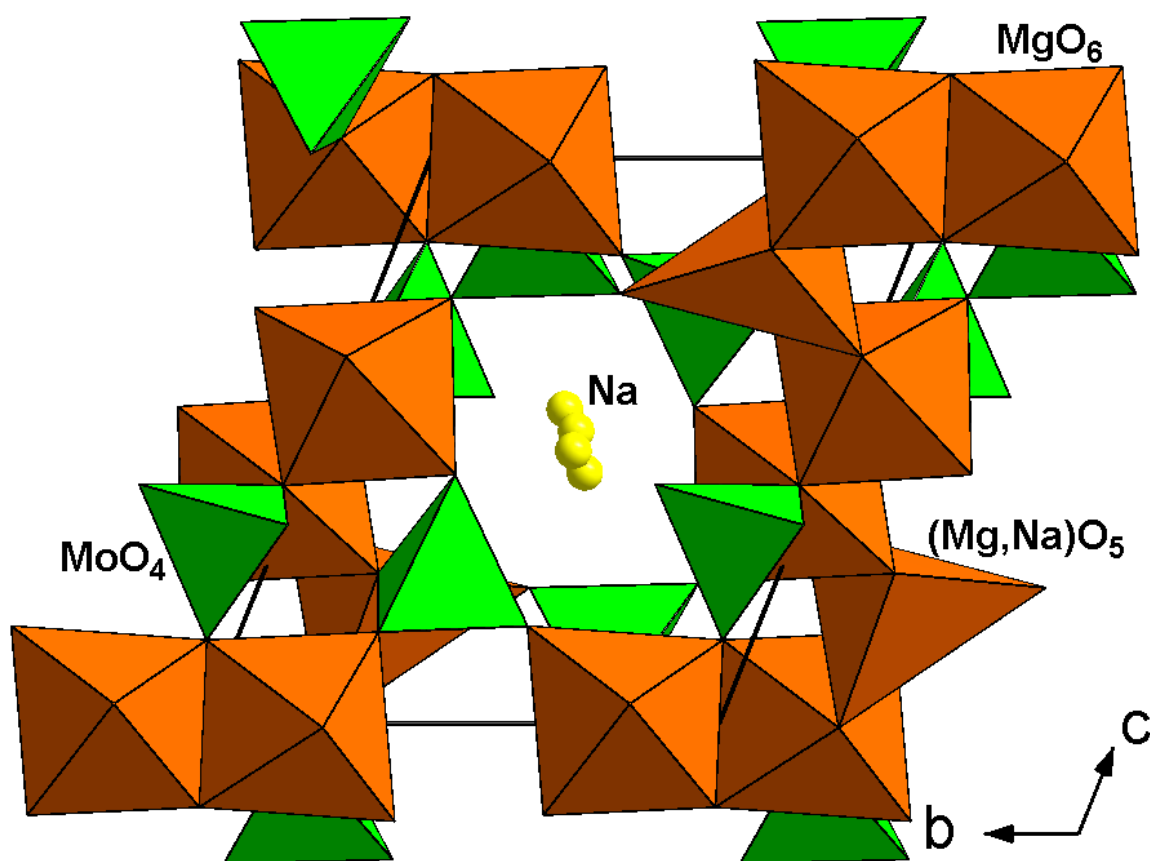


Рис. 55. Проекция структуры $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ вдоль оси a .

3.8. Электрофизические исследования двойных и тройных молибдатов

Полученные в данной работе фазы на основе аллюодитоподобных двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) обладают структурой, благоприятной для транспорта ионов натрия (см. Главу 1). Чтобы исследовать возможность использования данных соединений в качестве ионных проводников, были изучены их электрофизические свойства. Полный список исследованных образцов, их электропроводности при различных температурах и энергии активации приведены в табл. 33.

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ зависимость электропроводности от состава была изучена на примере трех образцов из ряда твердых растворов на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, где натрий был частично замещен на цезий. На рис. 56 приведены зависимости их электропроводности от обратной температуры, наибольшая удельная проводимость достигает $5.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 640°C для состава $\text{Na}_{3.24}\text{Cs}_{0.06}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3$, с увеличением содержания цезия проводимость снижается, энергия активации увеличивается.

Электропроводность образцов системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ была изучена более подробно. Показано, что для двойного молибдата $\text{Na}_{4-2x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ электропроводность растет при увеличении параметра x , что связано с увеличением содержания вакансий. Введение в структуру цезия повышает энергию активации электропроводности, что при низких температурах приводит к снижению проводимости, а при высоких – к ее росту (рис. 57). Увеличить электропроводность можно, повысив подвижность носителей заряда, что в нашем случае можно осуществить заменой части катионов натрия на более мелкий и мобильный литий. Замена 1 % натрия на литий в двойном натрий-кобальтовом молибдате приводит к незначительному снижению энергии активации и электропроводности. В тройных твердых растворах замещение одного или двух процентов натрия на литий позволяет заметно увеличить электропроводность (в 1.26 и 1.74 раза, соответственно). Таким образом, наилучшими показателями среди твердых растворов на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ обладает состав с наибольшим содержанием лития: для $\text{Na}_{3.14}\text{Cs}_{0.12}\text{Li}_{0.06}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$ электропроводность достигает $3.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 500°C и энергии активации 0.62 эВ.

Электропроводность и энергия активации изученных образцов

Состав, структурный тип	σ_{300} , См/см	σ_{400} , См/см	σ_{500} , См/см	σ_{\max} , См/см	T_{\max} , °С	E_a , эВ
$\text{Na}_{3.24}\text{Cs}_{0.06}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	640	0.59
$\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	645	0.62
$\text{Na}_{3.16}\text{Cs}_{0.18}\text{Mg}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	640	0.66
$\text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$	680	0.54
$\text{Na}_{3.5}\text{Co}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	700	0.56
$\text{Na}_{3.26}\text{Cs}_{0.08}\text{Co}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	580	0.58
$\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$9.3 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	590	0.63
$\text{Na}_{3.12}\text{Cs}_{0.16}\text{Co}_{1.36}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	580	0.66
$\text{Na}_{3.17}\text{Cs}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	595	0.65
$\text{Na}_{3.14}\text{Cs}_{0.12}\text{Li}_{0.06}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	625	0.62
$\text{Na}_{3.37}\text{Li}_{0.03}\text{Co}_{1.30}(\text{MoO}_4)_3$ аллюодит	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	620	0.53
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ производное аллюодита	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	515	0.63 ¹
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ производное аллюодита	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	500	0.78 ¹
$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ глазерит	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	—	$1.2 \cdot 10^{-3}$	415	0.86 ¹
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	—	$5.8 \cdot 10^{-4}$	415	0.88 ¹

¹ Энергия активации приведена для высокотемпературной фазы.

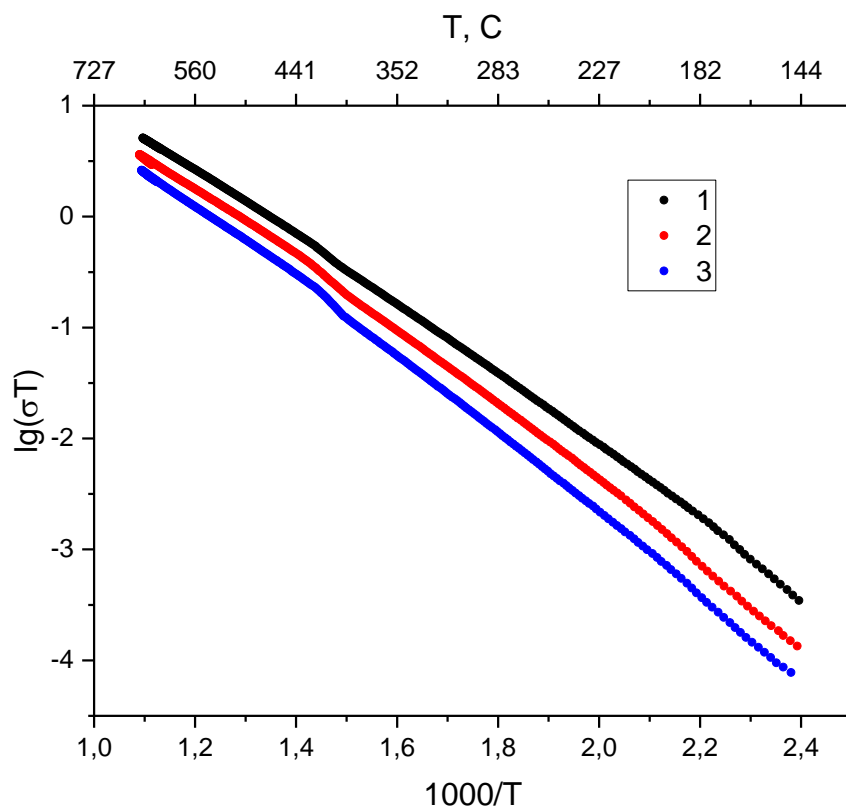


Рис. 56. Электропроводность образцов из ряда твердых растворов типа аллюодита:
 1 – $\text{Na}_{3.24}\text{Cs}_{0.06}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3$, 2 – $\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$, 3 – $\text{Na}_{3.16}\text{Cs}_{0.18}\text{Mg}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3$.

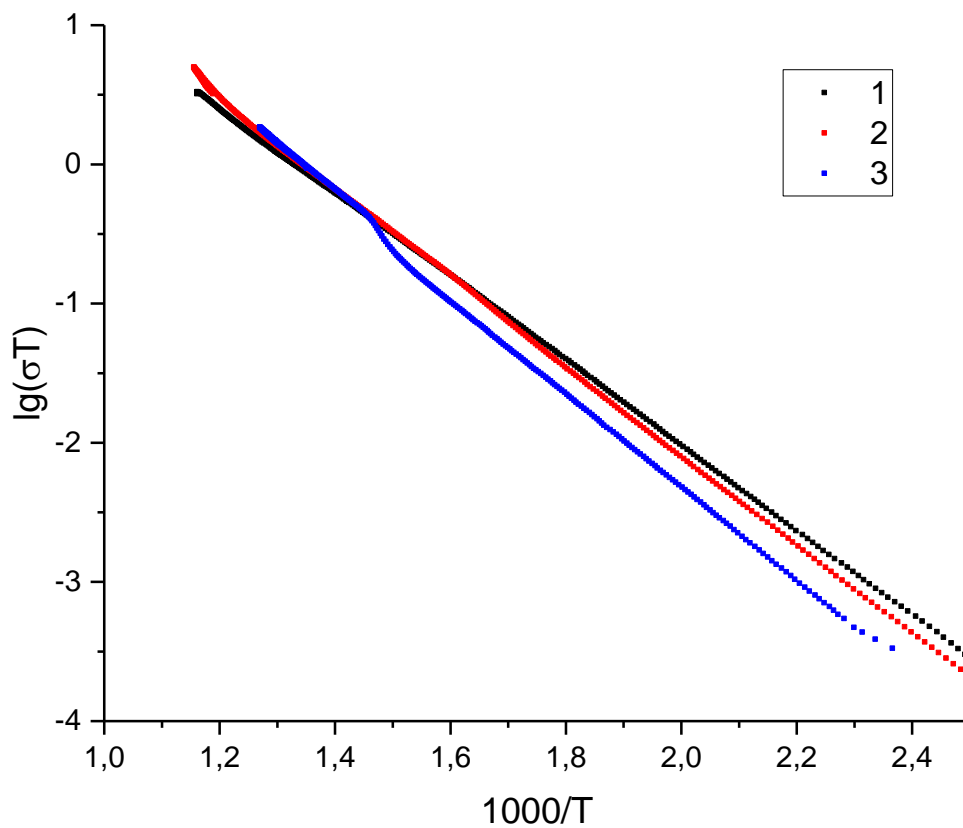


Рис. 57. Электропроводность образцов из ряда твердых растворов типа аллюодита:
 1 – $\text{Na}_{3.26}\text{Cs}_{0.08}\text{Co}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3$, 2 – $\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$, 3 – $\text{Na}_{3.12}\text{Cs}_{0.16}\text{Co}_{1.36}(\text{MoO}_4)_3$.

Структуры тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) родственны аллюодиту и также благоприятны для транспорта ионов натрия. На рис. 58. приведена температурная зависимость электропроводности для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ при нагреве и охлаждении. Предполагается, что скачкообразное изменение электропроводности соответствует фазовому переходу. Электропроводность достигает 10^{-3} См/см при 485°C . Для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ также наблюдается скачкообразное изменение электропроводности, значения которой достигают $4.9 \cdot 10^{-3}$ См/см при 450°C . Полученные значения электропроводности позволяют рассматривать данные соединения как перспективные ионные проводники.

На рис. 59. приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности для токов частотой от 10 Гц до 1 МГц для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Обе характеристики имеют особенность в поведении при температуре 310°C , что свидетельствует о наличии фазового перехода при данной температуре, а наличие гистерезиса при нагреве и охлаждении (рис. 58) позволяет предположить, что это переход первого рода. При низких температурах наблюдается повышение электропроводности с увеличением частоты тока, что является характерной особенностью ионных проводников.

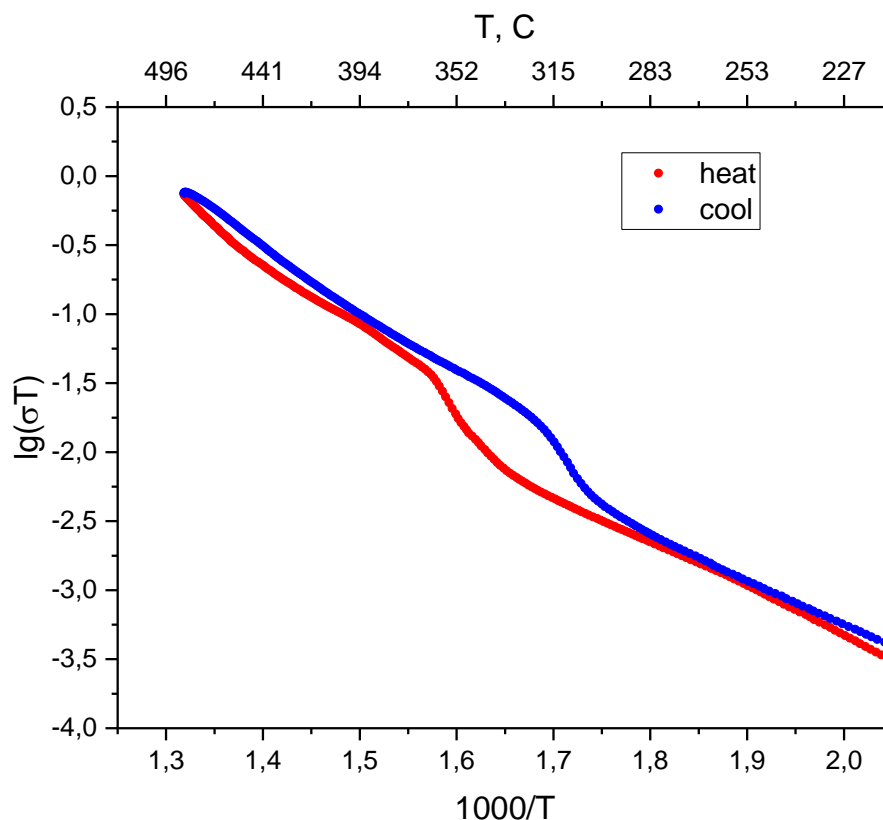


Рис. 58. Электропроводность $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

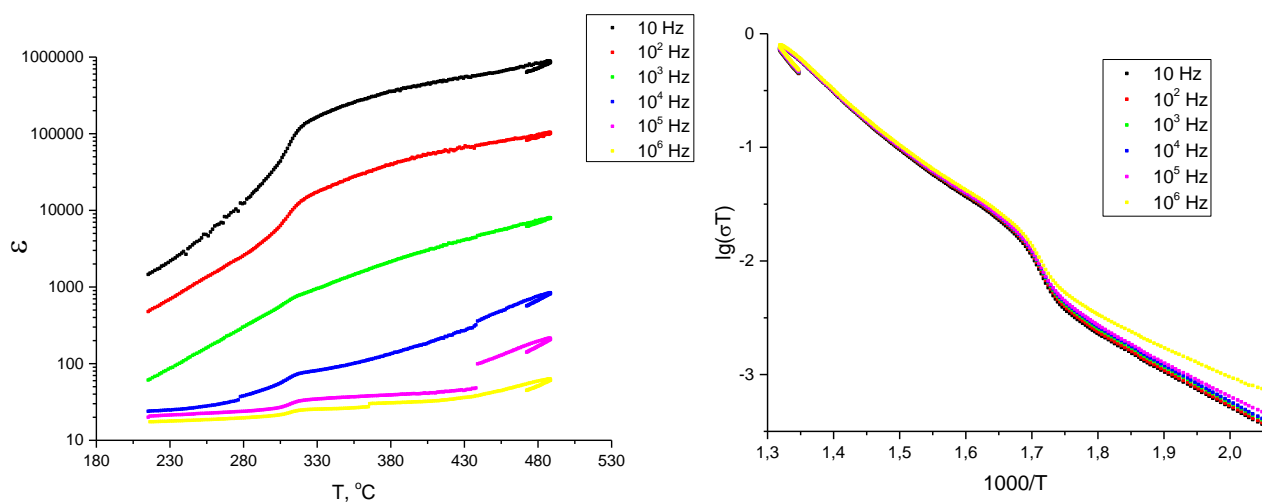


Рис. 59. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры (слева), частотная зависимость электропроводности от обратной температуры (справа) для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

Структуры соединений $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ не предполагают наличия эффективного транспорта ионов натрия, что подтверждается повышенными энергиями активации (0.86 и 0.88 эВ, соответственно). Оба соединения обладают фазовыми переходами при температурах 360 и 285 °С, соответственно, в результате которых скачкообразно повышается электропроводность и изменяется характер поведения диэлектрической проницаемости (рис. 60).

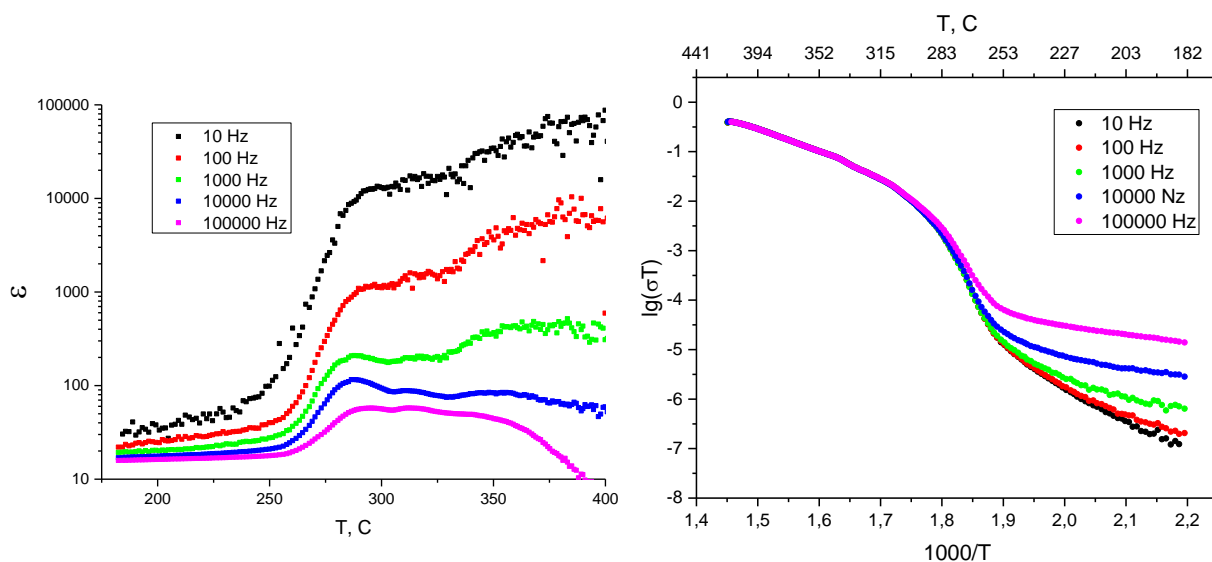


Рис. 60. Диэлектрическая проницаемость и электропроводность керамического образца $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ на различных частотах.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе описаны литийсодержащие тройные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов, кристаллизующиеся в тройных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}A_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Mg, Mn, Co, Zn}$) [5, 10] впервые полученные и изученные в ИНХ СО РАН. Структурно охарактеризованы ромбоэдрические тройные молибдаты $\text{K}_{3+x}\text{Li}_{1-x}M_4(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Mg, Mn, Co}$), близкие по строению к натрий-ионному проводнику $\text{II-Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, и кубические тройные молибдаты $A_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($A = \text{Rb, Cs}$) и $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$, построенные на основе структуры $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$. Кроме того, известно, что в системах с двумя щелочными ионами и крупными двухвалентными катионами $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}A_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba, Cd}$) тройные соединения не образуются [11].

Исследования тройных систем из молибдатов щелочных и двухвалентных металлов продолжены в настоящей работе, где изучено фазообразование, строение и некоторые свойства двойных и тройных молибдатов в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$).

4.1. Особенности фазообразования в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)

Проведенные нами исследования тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) опирались на литературные данные по двойным ограничивающим системам, хотя в некоторых случаях нам удалось уточнить литературные данные. Соединения в ограничивающих двойных системах ранее были найдены для всех систем. Для $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ известно образование инконгруэнтно плавящегося двойного молибдата $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита, однако структурные данные по этому соединению отсутствовали. Для систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) характерно образование нестехиометрических двойных молибдатов структурных типов ромбического $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Na}_{2-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.28$), моноклинного аллюодита $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Na}_{4-2y}M_{1+y}(\text{MoO}_4)_3$, $0.05 \leq y \leq 0.50$) и триклинного $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Na}_{2-2z}M_{2+z}(\text{MoO}_4)_3$, $0.10 \leq z \leq 0.45$) [98, 99, 103]. В системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$) образуются двойные молибдаты $\text{Cs}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ со структурой типа лангбейнита [103, 125, 127, 129, 131, 139], а в системе с молибдатом цинка известны три соединения:

$\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ (отнесено к типу $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ [103, 134]), $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [103, 125]. Последние два соединения имеют оригинальное строение, но определена только структура $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [135, 136]. Нами подтверждено образование всех известных в литературе двойных молибдатов из ограняющих систем, методом спонтанной раствор-расплавной кристаллизации получены их кристаллы и изучены кристаллические структуры этих соединений. Для соединений $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$, структурные данные получены впервые, а для $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ модель структуры уточнена.

Наличие двойных соединений в каждой из ограняющих систем значительно усложняет изучение тройных систем, поэтому фазообразование в тройных системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) изучали методом сигнификантных точек [12].

Полученные в нашей работе данные по фазовым равновесиям в субсолидусных областях тройных систем для интервала температур 420–480°C, а также результаты опытов по спонтанной раствор-расплавной кристаллизации позволяют утверждать, что тройные молибдаты, структуры которых отличны от строения двойных молибдатов из ограняющих систем, образуются только в системах с марганцем, кобальтом и никелем, а в системах с магнием и цинком обнаружено только образование тройных твердых растворов на основе двойных молибдатов. Данные по протяженности границ областей твердых растворов в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) представлены в табл. 34.

Наиболее характерный для данных систем вид тройных твердых растворов – на основе аллюодитоподобных двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $0.05 \leq x \leq 0.5$). Такой твердый раствор образуется за счет замещения катионов натрия на катионы цезия и его образование наблюдается во всех изученных системах, кроме системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$. Изучение зависимости ПЭЯ от состава для данных фаз показало монотонное возрастание объемов элементарных ячеек при увеличении содержания в них щелочных металлов, что объяснимо увеличением ионных радиусов в ряду $M^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). Достаточно протяженная область гомогенности для данных твердых растворов позволяет варьировать их составы и свойства в широких пределах, что показано на примере электрофизических измерений.

**Протяженности областей твердых растворов в системах
Na₂MoO₄–Cs₂MoO₄–MMoO₄ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) по данным РФА**

Разрез	Область существования твердых растворов, мол. %
Na _{3,3} Mg _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	90% Na _{3,3} Mg _{1,3} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Mg _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Mg ₂ (MoO ₄) ₃	95% Na _{3,9} Mg _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,3} Mg _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Mg ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,3} Mg _{1,3} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Mn _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	95% Na _{3,9} Mn _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,0} Mn _{1,5} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	90% Na _{3,0} Mn _{1,5} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Mn _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Na ₁₀ Cs ₄ Mn ₅ (MoO ₄) ₁₂	90% Na _{3,9} Mn _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,0} Mn _{1,5} (MoO ₄) ₃ –Na ₁₀ Cs ₄ Mn ₅ (MoO ₄) ₁₂	85% Na _{3,0} Mn _{1,5} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Mn _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Mn ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,9} Mn _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,0} Mn _{1,5} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Mn ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,0} Mn _{1,5} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Co _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	95% Na _{3,9} Co _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,4} Co _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	90% Na _{3,4} Co _{1,3} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Co _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Na ₁₀ Cs ₄ Co ₅ (MoO ₄) ₁₂	90% Na _{3,9} Co _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,4} Co _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Na ₁₀ Cs ₄ Co ₅ (MoO ₄) ₁₂	90% Na _{3,4} Co _{1,3} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Co _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Co ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,9} Co _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,4} Co _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Co ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,4} Co _{1,3} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Ni _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	95% Na _{3,9} Ni _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,4} Ni _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂	90% Na _{3,4} Ni _{1,3} (MoO ₄) ₃
Na _{3,9} Ni _{1,05} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Ni ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,9} Ni _{1,05} (MoO ₄) ₃
Na _{3,4} Ni _{1,3} (MoO ₄) ₃ –Cs ₂ Ni ₂ (MoO ₄) ₃	90% Na _{3,4} Ni _{1,3} (MoO ₄) ₃
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Na _{3,8} Zn _{1,1} (MoO ₄) ₃	95% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Na _{3,2} Zn _{1,4} (MoO ₄) ₃	95% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Na _{1,8} Zn _{2,1} (MoO ₄) ₃	95% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Na _{1,6} Zn _{2,2} (MoO ₄) ₃	95% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Na _{1,10} Zn _{2,45} (MoO ₄) ₃	95% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Na ₂ MoO ₄	90% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –Cs ₂ Zn(MoO ₄) ₂	90% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄
Cs ₂ Zn(MoO ₄) ₂ –Na ₂ MoO ₄	90% Na ₂ MoO ₄
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ –ZnMoO ₄	80% Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄

В системе Na₂MoO₄–Cs₂MoO₄–ZnMoO₄ образуется другой тип тройных твердых растворов – на основе двойного молибдата Cs₆Zn₅(MoO₄)₈, здесь происходит заполнение вакансий путем замены катиона цинка на два катиона натрия: Zn²⁺ + □ → 2Na⁺, что в предельном случае приводит к составу Cs₃NaZn₂(MoO₄)₄. Исследование системы Cs₆Zn₅(MoO₄)₈–Cs₃NaZn₂(MoO₄)₄ показало, что параметр кубической элементарной

ячейки меняется линейно, что соответствует правилу Вегарда и подтверждает наличие непрерывного ряда твердых растворов.

Соединение $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ является хорошим примером двойного молибдата, на основе которого можно получать разнообразные тройные молибдаты. В соответствии с кристаллохимической формулой $\text{Cs}_3(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3(\text{MoO}_4)_4$ в данной структуре имеются вакансии, которые можно заполнять разнообразными катионами. Так, известны примеры, когда в данную позицию входят одно-, двух-, и трехзарядные катионы. Для замещения по схеме $5\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 4M^{2+} + 2A^+$ известны тройные молибдаты $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Cs}_3\text{AgZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, также известно соединение $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ [5, 168]. Для такого типа замещения характерно разупорядочение катионов M^{2+} и A^+ по позициям цинка и сохранение исходной кубической симметрии. Для схемы $5\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 2R^{3+} + 4\text{Li}^+$ известно существование ряда тройных молибдатов $A_3\text{Li}_2R(\text{MoO}_4)_4$ ($AR = \text{TlAl}, \text{RbAl}, \text{RbGa}, \text{CsAl}, \text{CsGa}, \text{CsFe}$), в которых наблюдается упорядочение катионов R^{3+} и Li^+ , что приводит к тетрагональному искажению структуры прототипа. Для описанных соединений характерна тетраэдрическая координация ионов Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} , являющаяся для них уникальной в кристаллохимии молибдатов. Кроме того, недавно получен первый вольфрамат, содержащий два различных одновалентных металла и двухвалентный металл – $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{WO}_4)_4$ [169], также изоструктурный $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$. Поскольку в данной работе обнаружено существование непрерывного ряда твердых растворов между составами $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, можно предположить наличие таких твердых растворов и для остальных соединений данного семейства. Таким образом, структура $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ открывает широкий простор для различных модификаций и позволяет в достаточно широких пределах непрерывно варьировать состав соединений, что дает возможность изменять и их функциональные свойства. Все известные фазы из данного семейства обладают ацентричным строением, что делает их перспективными для создания нелинейно-оптических материалов, кроме того, открытая каркасная структура обуславливает наличие у этих соединений ионопроводящих свойств. Наиболее значимые результаты получены для $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Tl}_3\text{Li}_2\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$, величины ионной проводимости которых приближают их к супер-ионным проводникам ($2 \cdot 10^{-2}$ См/см при 520 и 350 °С, соответственно) [6].

4.2. Особенности строения и ионопроводящие свойства аллюодитоподобных фаз в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$)

Большинство полученных и изученных в настоящей работе фаз близко родственны структуре аллюодита $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$, которая, как уже отмечалось выше, благоприятна для натрий-ионной проводимости. Поэтому представляет интерес рассмотреть особенности строения этих фаз в зависимости от изменения состава и их связи с ионной проводимостью.

4.2.1. Твердые растворы на основе двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $0.05 \leq x \leq 0.5$)

Полученные в данной работе тройные твердые растворы $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$) изоструктурны аллюодиту $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$. Нами изучены структуры составов $\text{Na}_{3.95}\text{Cs}_{0.03}\text{Mg}_{1.01}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$, соответствующие структурные данные приведены в табл. 31. Основой данных структур является трехмерный каркас из тетраэдров MoO_4 , октаэдров $(M, \text{Na})\text{O}_6$ и искаженных октаэдров NaO_6 , пустоты каркаса представляют собой каналы, заполненные катионами цезия и натрия с КЧ = 10 (рис. 61). Данный каркас можно условно разделить на два вида слоев, параллельных (100): первый слой построен из соединенных по ребру пар октаэдров $(M, \text{Na})\text{O}_6$, связанных между собой тетраэдрами MoO_4 (рис. 62а); второй слой состоит из цепочек соединенных ребрами октаэдров $\text{Na}(1)\text{O}_6$, к которым также ребрами присоединяются сильно искаженные октаэдры $\text{Na}(2)\text{O}_6$, чередующиеся с тетраэдрами MoO_4 , прикрепленными вершинами; между таких лент располагаются каналы, заполненные катионами цезия и натрия (рис. 62, б).

Отличие структур тройных твердых растворов и двойных молибдатов заключается в замене части катионов натрия в позиции $\text{Na}(3)$ на цезий. В двойных молибдатах для данной позиции характерны почти плоско-квадратная координация с дополнительными удлиненными расстояниями Na--O вплоть до 3.80 Å, что создает пространство для вхождения в эту позицию более крупных катионов цезия. В табл. 35 приведены ПЭЯ для различных твердых растворов на основе $\text{Na}_{4-2x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$. Из этих данных видно, что объем элементарной ячейки возрастает при увеличении содержания натрия или цезия

в образце, что согласуется с большим ионным радиусом натрия по сравнению с кобальтом и большим ионным радиусом цезия по сравнению с натрием.

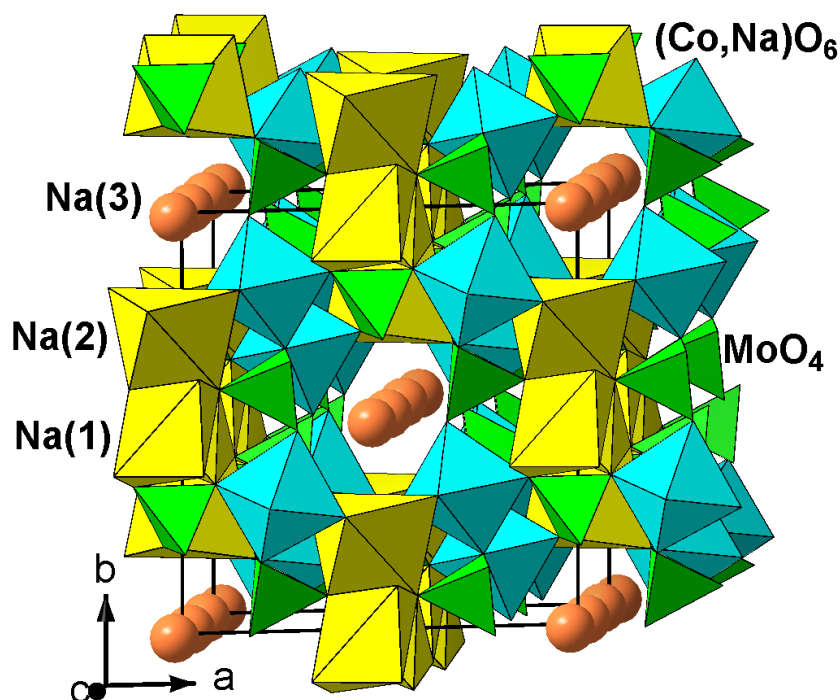


Рис. 61. Общий вид структуры $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$.

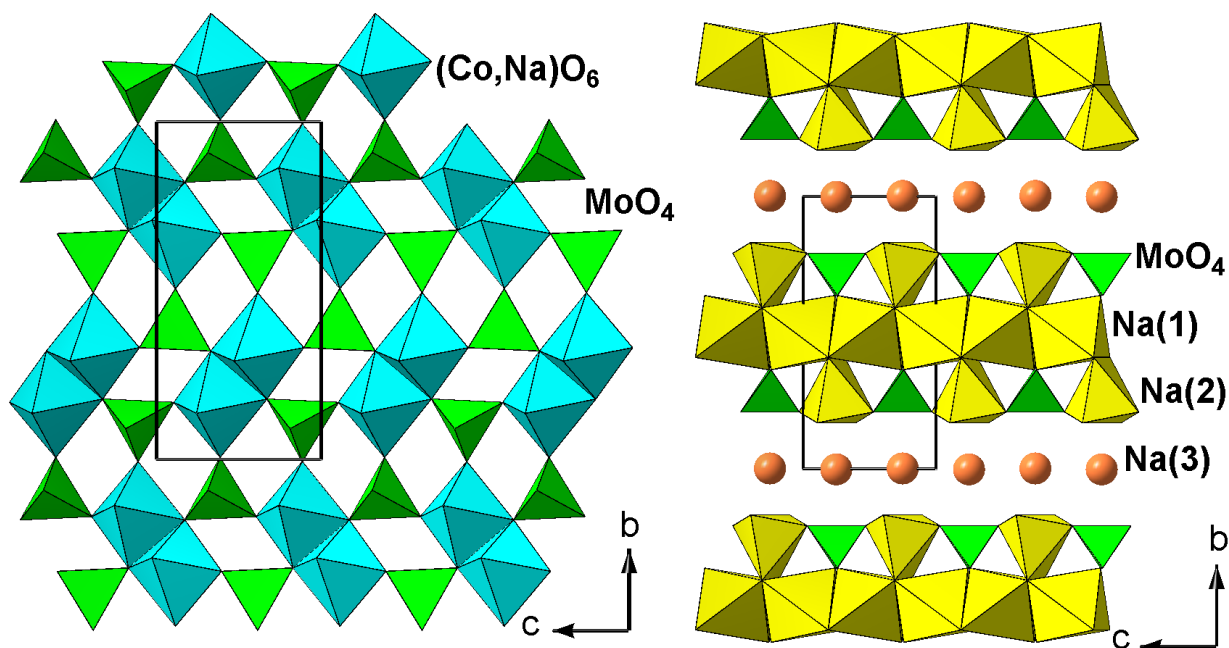


Рис. 62. Слои в структуре $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$.

Поскольку структура аллюодита обладает каналами (рис. 61) и в двойных аллюодитоподобных молибдатах в позициях Na(1) и Na(3) имеются вакансии, такие структуры являются благоприятными для транспорта ионов натрия. Так, электропроводность $\text{Na}_{3.6}\text{M}_{1.2}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) варьируется в интервале $5.09 \cdot 10^{-3} - 5.46 \cdot 10^{-3}$

См/см при 400°C [169]. Измерения электропроводности для двойных и тройных твердых растворов, проведенные в системах с магнием и кобальтом (табл. 33), показывают небольшое снижение электропроводности и повышение энергии активации при введении в структуру цезия, из чего можно сделать вывод о препятствии крупных катионов цезия транспорту катионов натрия по каналам. Дополнительно для двойных и тройных твердых растворов показана возможность замещения части катионов натрия на более мелкие ионы лития, которые наоборот, способствуют заметному повышению электропроводности (замена 1 % натрия на литий приводит к повышению электропроводности на 60 %, а 2% – на 120 %).

Помимо возможности применения аллюодитоподобных твердых растворов в качестве твердых электролитов, практический интерес представляют катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на их основе. Недавно опубликованы данные, согласно которым аллюодитоподобный двойной молибдат $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$ является перспективным материалом для таких приложений, его емкость составляет до 92 мА·ч/г при рабочем напряжении 3.45 В [9].

Т а б л и ц а 35

Параметры решеток твердых растворов $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$
($0.05 \leq x \leq 0.36$, $0 \leq y \leq 0.16$)

Состав	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
$\text{Na}_{3.8}\text{Co}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	12.655(5)	13.566(3)	7.164(2)	112.34(4)	1138
$\text{Na}_{3.6}\text{Co}_{1.2}(\text{MoO}_4)_3$	12.673(2)	13.532(2)	7.153(1)	112.20(2)	1136
$\text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	12.667(3)	13.477(3)	7.123(2)	112.16(2)	1126
$\text{Na}_{3.34}\text{Cs}_{0.04}\text{Co}_{1.31}(\text{MoO}_4)_3$	12.700(1)	13.512(1)	7.1341(5)	112.192(8)	1133.5
$\text{Na}_{3.26}\text{Cs}_{0.08}\text{Co}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3$	12.7503(9)	13.5072(9)	7.1263(5)	112.191(7)	1136.4
$\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$	12.7905(9)	13.5029(8)	7.1190(5)	112.189(6)	1138.5
$\text{Na}_{3.12}\text{Cs}_{0.16}\text{Co}_{1.36}(\text{MoO}_4)_3$	12.8291(8)	13.4956(8)	7.1126(4)	112.219(6)	1140.0
$\text{Na}_{3.32}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.28}(\text{MoO}_4)_3$	12.776(1)	13.5265(8)	7.1288(4)	112.246(7)	1140.2
$\text{Na}_{3.44}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.22}(\text{MoO}_4)_3$	12.762(1)	13.5451(8)	7.1411(4)	112.249(7)	1142.5
$\text{Na}_{3.56}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.16}(\text{MoO}_4)_3$	12.745(1)	13.5573(9)	7.1533(5)	112.274(7)	1143.8

Обнаруженные в данной работе тройные твердые растворы на основе аллюодитоподобных двойных молибдатов позволяют сделать вывод о существовании семейства подобных фаз в системах, содержащих два щелочных элемента и двухвалентный металл. Данная группа соединений обладает обширными возможностями для непрерывно-

го изменения состава, а, следовательно, и функциональных свойств. Уже имеющиеся данные позволяют утверждать, что такие соединения перспективны в качестве твердых электролитов и катодных материалов.

4.2.2. Тройные молибдаты $Na_{10}Cs_4M_5(MoO_4)_{12}$ ($M = Mn, Co$) и $Na_{3.22}Cs_{0.28}Ni_{1.25}(MoO_4)_3$

Обнаруженные в данной работе тройные молибдаты $Na_{10}Cs_4M_5(MoO_4)_{12}$ ($M = Mn, Co$) имеют структуры, родственные аллюодиту. По сравнению с двойными аллюодито-подобными молибдатами и твердыми растворами на их основе, структуры тройных соединений претерпевают ряд изменений. В структурах типа аллюодита имеются два вида каналов: состоящие из лент, соединенных ребрами, $Na(1)O_6$ -октаэдров и более крупные полости, заполненные катионами натрия или цезия в позиции $Na(3)$ (рис. 61).

Для тройных молибдатов $Na_{10}Cs_4M_5(MoO_4)_{12}$ ($M = Mn, Co$) наблюдается образование каналов одного типа, содержащих одновременно стопки из трех соединенных ребрами октаэдров NaO_6 , которые чередуются с пустотами, заполненными четверками атомов цезия (рис. 63). Кроме того, для описанных выше слоев, наблюдается отклонение положения атомов металлов от плоскости, вследствие чего слои становятся волнообразными (рис. 63), такое искажение достигается за счет небольших разворотов тетраэдров MoO_4 относительно их положения в исходной структуре. Описанные изменения приводят к увеличению параметра c приблизительно в 4 раза (c 7 до 28 Å), в то время как параметры a и b остаются без значительных изменений.

Аналогичной структурой обладают соединения, полученные нашими коллегами из Улан-Удэ: $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ ($R = Fe, Sc, In$) [8, 143]. Замена двухзарядных катионов на трехзарядные приводит к вхождению в структуру большего количества атомов натрия, согласно схеме: $2M^{2+} \rightarrow R^{3+} + Na^+$. Несмотря на различные пространственные группы симметрии (табл. 36), данные соединения близки по строению и параметрам элементарных ячеек и образуют семейство фаз, родоначальником которого является полученный и изученный нами $Na_{10}Cs_4Co_5(MoO_4)_{12}$, структура которого наиболее симметрична (пр. гр. $Pbca$) и отличается полным разупорядочением катионов натрия и кобальта, находящихся в одной позиции. Для остальных соединений понижение симметрии достигается за счет частичного упорядочения катионов R^{3+} или Mn^{2+} и Na^+ . Для всех соединений данного семейства обнаружены фазовые переходы при повышении температуры (табл. 36), в результате которых может происходить перераспределение катионов,

а симметрия фаз может повышаться до ромбической. Изучение ионопроводящих свойств данных тройных молибдатов показало, что в результате фазового перехода происходит скачкообразное увеличение проводимости. Выше температур фазовых переходов электропроводность фаз данного семейства достигает значений 10^{-2} – 10^{-3} См/см, что сопоставимо с лучшими показателями двойных молибдатов со структурами аллюодита и NASICON. Так, при 500°C электропроводность $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ составляет $1.6 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ /см, что близко к родственным соединениям с трехвалентными металлами ($1.9 \cdot 10^{-3}$, $2.4 \cdot 10^{-3}$ и $3.5 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ /см для соединений с индием железом и скандием, соответственно [143]), а для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ электропроводность достигает $1.1 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ /см при 500°C , что почти на порядок больше. Такие свойства дают возможность рассматривать соединения из данного семейства как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью. Контролировать ионопроводящие свойства для фаз данного семейства можно с помощью изовалентных и гетеровалентных замещений.

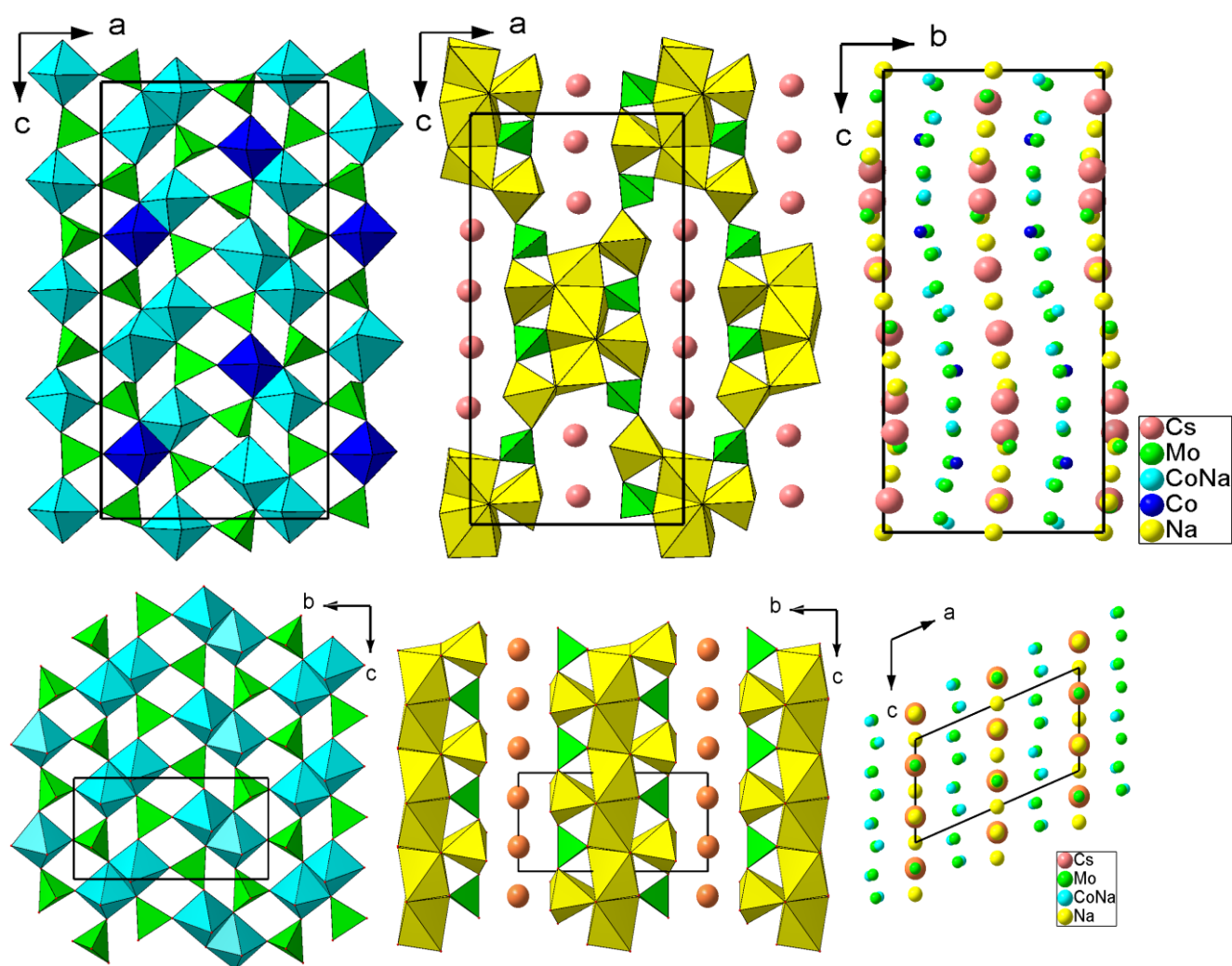


Рис. 63. Сравнение слоев в структурах $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ (сверху) и $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$ (снизу).

Параметры элементарных ячеек и температуры фазовых переходов фаз семейства



Фаза	Пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки		Т. ф.п., ± 10 °C	Ссылка
		a, Å b, Å c, Å	α , ° β , ° γ , °		
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P \bar{1}, 2$	12.5814(5) 13.8989(5) 28.4386(9)	90.108(2) 90.064(2) 90.020(2)	370	[8]
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P2_1/c, 2$	14.0069(3) 12.6498(3) 28.6491(6)	$\beta = 90.007(1)$	395	[143]
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{In}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P2_1/c, 2$	14.0062(2) 12.6032(2) 28.7138(4)	$\beta = 90.001(1)$	450	[143]
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	$P2_1/c, 4$	13.8597(2) 12.5719(2) 28.4209(3)	$\beta = 90.097(1)$	515	Наши данные
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	$Pbca, 4$	13.6572(3) 12.5063(3) 27.9898(5)	—	385	Наши данные

Структуры тройного молибдата $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ и аллюодитоподобного двойного молибдата $\text{Na}_{4-2x}\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) весьма близки. В первой структуре также имеется два вида слоев, аналогичных изображенным на рис. 62, однако в позициях, совместно занятых катионами натрия и цезия, происходит некоторое упорядочение, что приводит к разделению данной позиции на два вида: в одной соотношение количества натрия к цезию составляет 2.46, а в другой – 1.33. Повидимому, такое значительное различие в соотношениях заселенностей играет ключевую роль в образовании сверхструктуры для $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$. Также происходит упорядочение в позициях, совместно занятых кобальтом и натрием, приводящее к возникновению позиций трех видов: в двух из них соотношение кобальта к натрию составляет 1.64, а в третьей – 1.76. Отличие структуры $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ от тройных твердых растворов в системах с магнием, марганцем и кобальтом позволяет выделить данное соединение в качестве тройного молибдата. Увеличение объема элементарной ячейки по сравнению с двойными аллюодитоподобными фазами можно объяснить тем, что в ряду Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катион никеля обладает наименьшим ионным радиусом для октаэдрического окружения [170], что приводит к большему искажению структуры аллюодита при внедрении в нее

атомов цезия и последующему возникновению сверхструктуры (влияние размерного фактора).

Отсутствие тройных молибдатов в системе с магнием нельзя объяснить с точки зрения размерного фактора, т.к. ионный радиус магния для октаэдрической координации находится в промежутке между ионными радиусами никеля и кобальта. Возможно отсутствие таких соединений связано с наиболее ионным характером связи Mg–O (среди металлов Mg, Mn, Co, Ni магний обладает наименьшей электроотрицательностью по Полингу), что понижает направленность связей Mg–O, по сравнению с остальными связями M–O ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) и тем самым дестабилизирует возможные каркасы тройных фаз по сравнению с имеющимися двойными.

Особенности цинксодержащих фаз проявляются уже в двойной системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$, что объясняется не меньшей склонностью цинка к тетраэдрической координации, чем к октаэдрической [171]. Таким образом, отличие цинковой системы от остальных не является неожиданностью, и отсутствие тройных соединений объясняется предпочтительностью цинка к тетраэдрической координации.

4.3. Анализ путей транспорта ионов натрия в полученных соединениях

Измерения электропроводности некоторых полученных в данной работе соединений были дополнены кристаллохимическим анализом изученных нами структур на предмет их возможной ионной проводимости. Простым и наглядным способом нахождения путей транспорта ионов в структурах является построение карт сумм валентных усилий (СВУ), которые позволяют оценить величину потенциальных барьеров и размерность ионной проводимости [159, 160]. Расчеты, проведенные по программе 3DBVSMAPPER [161] показали возможность транспорта ионов натрия для $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ и аллюодитоподобных фаз $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$). В структуре $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ при СВУ ионов натрия, равной 1.4, уже наблюдается наличие непрерывной контурной поверхности при этом значении СВУ во всех трех измерениях (рис. 64 а), что показывает возможность транспорта ионов натрия при относительно небольших стерических барьерах и подтверждается достаточно высокой электропроводностью этого соединения ($1.2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 415 °С).

В структурах аллюодитоподобных двойных молибдатов, таких как $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 64 б), существуют каналы, вдоль которых возможно движение ионов натрия. Построение карт СВУ показывает, что для этих фаз теоретически возможен транспорт ионов натрия как вдоль направления c (непрерывная поверхность образуется при СВУ = 1.22), так и вдоль направления b (переход ионов натрия между каналами возможен при СВУ = 1.41). Однако подвижность катионов натрия вдоль направления b должна быть затруднена из-за полной заселенности промежуточной позиции Na2 в отличие от неполностью занятой позиции Na1 (рис. 64 б). Это сводит проводимость к преимущественно одномерной [172], которая подтверждается достаточно высокой электропроводностью $\text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$, достигающей $7.4 \cdot 10^{-3}$ См/см при 680 °С).

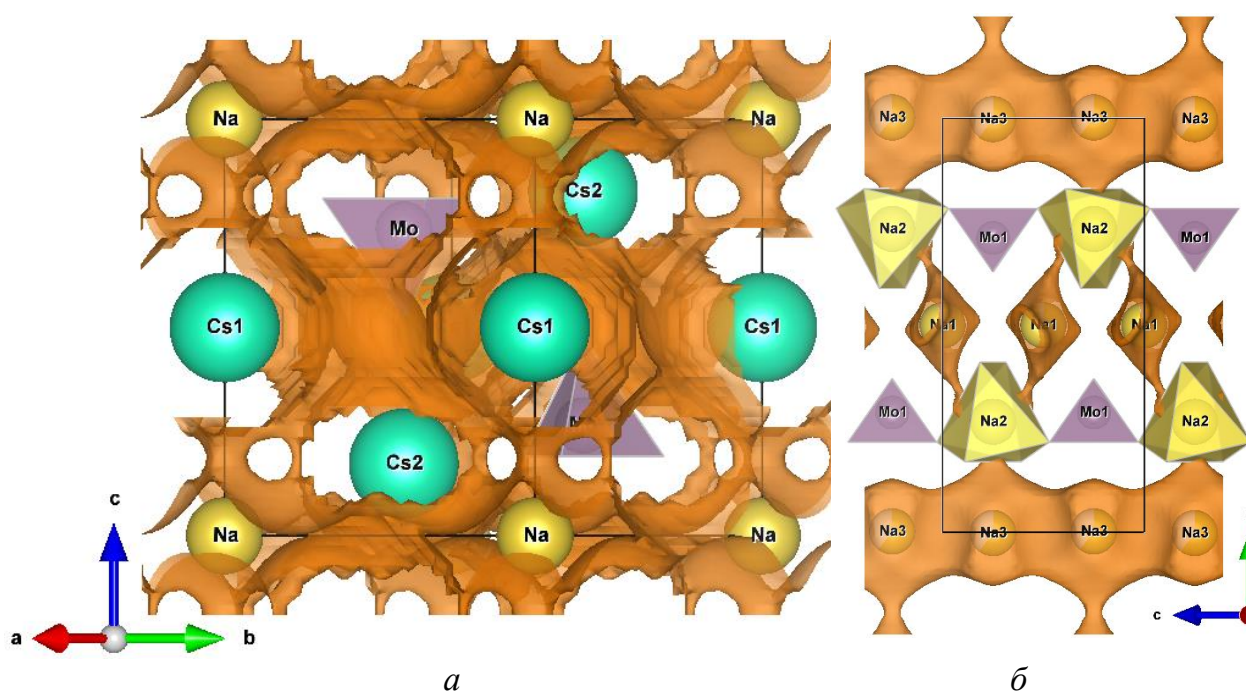


Рис. 64. Контурные поверхности СВУ = 1.4 ионов натрия для структур $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ (а) и $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ (б).

В цезийсодержащих твердых растворах $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x, y \leq 0.30$, $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) типа аллюодита крупные катионы цезия блокируют транспортные каналы, оставляя возможность лишь одномерной миграции ионов натрия. На примере структуры $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$ на рис. 65 показана поверхность, характерная для соединений такого типа, транспорт ионов натрия возможен только вдоль оси c .

Для тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$), благодаря описанным выше особенностям структуры, вновь становится возможен перенос ионов натрия внут-

ри слоев (рис. 66 а). Кроме того, благодаря волнообразной форме слоев, теоретически доступна миграция ионов натрия между слоями (рис 66 б), что означает возможность образования трехмерной области для переноса Na^+ (3D проводимость) при повышенных температурах. Таким образом, среди изученных веществ самая высокая электропроводность для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ объясняется возможностью переноса ионов натрия в двух или трех измерениях. Построенные карты СВУ позволяют предположить, что все фазы, обладающие аналогичной структурой, могут проявлять такую проводимость.

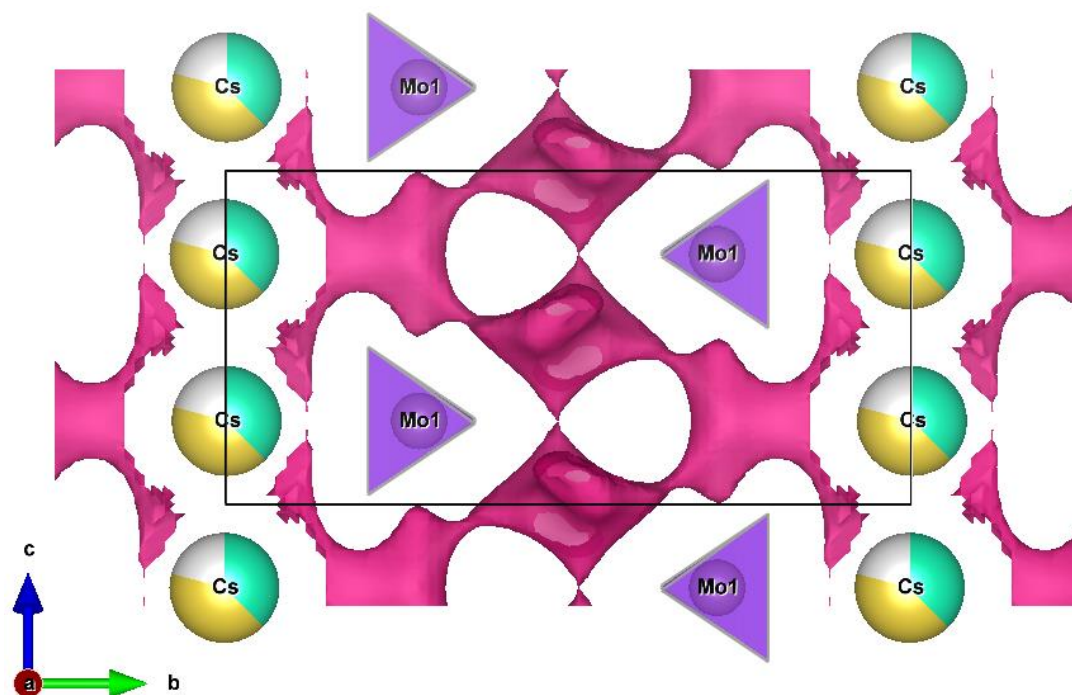


Рис. 65. Контурная поверхность СВУ = 1.45 ионов натрия для структуры $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$.

На примере структур $\text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ можно продемонстрировать, как структура аллюодита и пути транспорта в ней ионов натрия адаптируются к замещению натрия на цезий. При введении малых количеств цезия структура сохраняется, а каналы оказываются заблокированными, что приводит к снижению подвижности ионов натрия ($2\text{D} \rightarrow 1\text{D}$). При введении большого количества цезия структура претерпевает ряд изменений, описанных выше, а поверхность, доступная для миграции натрия, может становиться даже трехмерной ($1\text{D} \rightarrow 2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$). Можно также прийти к выводу, что структура $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ более благоприятна для транспорта ионов натрия, чем структура аллюодита в силу как ее более высокой симметрии, так и характера проводимости (2D или 3D проводимость против преимущественно одномерной у аллюодитоподобных фаз).

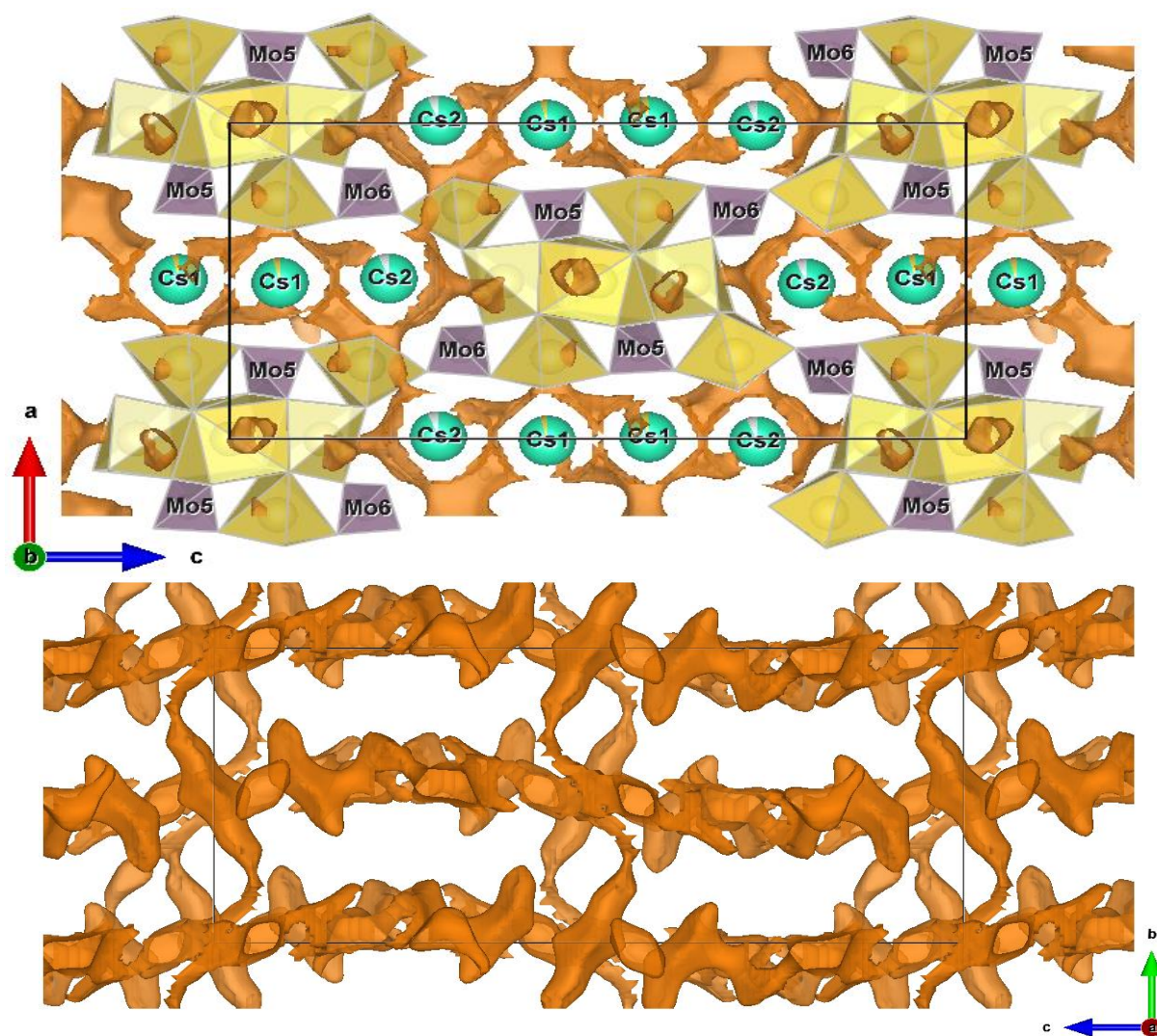


Рис. 66. Контурная поверхность СВУ = 1.4 ионов натрия для структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$: (а) вид внутри слоя, (б) между слоями.

В табл. 37 приведены сводные результаты проведенных нами расчетов, которые показывают, при каких СВУ поверхности, доступные для транспорта ионов натрия, становятся одномерными, двумерными или трехмерными. Для $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ получены наиболее низкие значения СВУ = 1.28, при которых проводящая поверхность становится трехмерной. Это соединение обладает достаточно высокой электропроводностью (табл. 33), однако транспорт ионов натрия возможен только по поверхностям вокруг крупных катионов цезия (рис. 64), что приводит к достаточно высокой энергии активации для такого процесса – 0.86 эВ. Для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ также наблюдается довольно низкий порог перехода к трехмерной проводимости по СВУ = 1.39, что хорошо коррелирует с его наибольшей электропроводностью среди изученных в настоящей работе аллюодитоподобных фаз.

Результаты анализа карт СВУ для ионов натрия в изученных структурах

Соединение, тип структуры	Порог СВУ	Связность (проводимость)
$\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.22	0D («острова»)
	1.23–1.40	1D транспорт вдоль оси <i>c</i>
	1.41–1.70	2D перпендикулярно оси <i>a</i>
	1.71	3D проводимость
$\text{Na}_{3.21}\text{Cs}_{0.37}\text{Co}_{1.21}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.43	0D («острова»)
	1.44–1.73	1D транспорт вдоль оси <i>c</i>
	1.74	3D проводимость
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	1.00–1.34	0D («острова»)
	1.35–1.38	1D транспорт вдоль оси <i>b</i>
	1.39	3D проводимость
$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$	1.00–1.04	0D («острова»)
	1.05–1.27	2D перпендикулярно оси <i>c</i>
	1.28	3D проводимость
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$	1.00–1.49	0D («острова»)
	1.50	3D проводимость
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	1.00–1.36	0D («острова»)
	1.37–1.43	1D транспорт вдоль оси <i>a</i>
	1.44–1.59	2D перпендикулярно оси <i>b</i>
	1.60	3D проводимость
$\text{Na}_{3.95}\text{Cs}_{0.03}\text{Mg}_{1.01}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.34	0D («острова»)
	1.35–1.48	1D транспорт вдоль оси <i>c</i>
	1.49–1.65	2D перпендикулярно оси <i>a</i>
	1.66	3D проводимость
$\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.32	0D («острова»)
	1.33–1.66	1D транспорт вдоль оси <i>c</i>
	1.67	3D проводимость
$\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.44	0D («острова»)
	1.45–1.80	1D транспорт вдоль оси <i>c</i>
	1.81	3D проводимость
$\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.33	0D («острова»)
	1.34–1.52	1D транспорт вдоль оси <i>a</i>
	1.53–1.98	2D перпендикулярно оси <i>b</i>
	1.99	3D проводимость
$\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$	1.00–1.39	0D («острова»)
	1.40–1.96	1D транспорт вдоль оси <i>a</i>
	1.97–2.01	2D перпендикулярно оси <i>c</i>
	2.02	3D проводимость

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовано фазообразование в тройных системах, образованных молибдатами натрия, цезия и некоторых двухвалентных металлов (Mg, Mn, Co, Ni, Zn), построены их субсолидусные триангуляции. В системах с марганцем, кобальтом и никелем обнаружены тройные соединения, родственные по строению аллюодиту $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_3$. Также установлено образование двух видов тройных твердых растворов: на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ в системах с магнием, марганцем, никелем и кобальтом; и на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ – в системе с цинком. Для новых и ранее не изученных фаз проведены рентгеноструктурные исследования. Установлено, что тройной молибдат $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ нового структурного типа является родоначальником семейства аллюодитоподобных тройных молибдатов, содержащих Co, Mn, Fe, Sc, In, а тройной молибдат $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ представляет собой новый тип сверхструктуры аллюодита. Проведен кристаллохимический анализ исследованных структур и построены карты сумм валентных усилий для ионов натрия, на основе которых установлено, что аллюодитоподобные фазы перспективны как натрий-ионные проводники, а тройные молибдаты семейства $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ могут обладать двух- или трехмерной проводимостью против преимущественно одномерной у фаз типа аллюодита. Исследована электропроводность ряда полученных фаз и показано, что аллюодитоподобные двойные молибдаты, цезий-содержащие твердые растворы на их основе и тройные молибдаты $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) обладают достаточно высокой электропроводностью. Наивысшее значение удельной проводимости, составляющее $1.1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 500°C , получено для тройного молибдата $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Таким образом, показано, что обнаруженные аллюодитоподобные молибдаты можно использовать для создания твердых электролитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано твердофазное взаимодействие компонентов и раствор-расплавная кристаллизация фаз в тройных системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$). Показано, что в фазообразовании для данных систем, кроме системы с цинком, доминируют фазы семейства аллюодита. Построены триангуляции субсолидусных областей систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) при 480°C , определены протяженности областей твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов.

2. В системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Co, Mn, Ni}$) найдены новые тройные молибдаты $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Co, Mn}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$, относящиеся к новым структурным типам, родственным по строению аллюодиту. В системах с $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$ обнаружены твердые растворы на основе двойных молибдатов типа аллюодита $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x, y \leq 0.3$), а в системе с цинком – твердые растворы на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

3. Получены кристаллы и впервые определены структуры 14 фаз из тройных систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) и ограничивающих их двойных систем. Установлено, что ромбический тройной молибдат $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ является родоначальником семейства аллюодитоподобных тройных молибдатов, в которое также входят $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Fe, Sc, In}$) с более низкой симметрией.

4. С помощью расчета карт сумм валентных усилий для катионов натрия определены пути натрий-ионного транспорта в изученных структурах и подтверждена преимущественно одномерная проводимость для фаз типа аллюодита. Показано, что для структур семейства $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ возможен двух- или трехмерный характер ионной проводимости при повышенных температурах, а для двойного молибдата $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ вероятна трехмерная проводимость.

5. Впервые изучена электропроводность некоторых полученных тройных и двойных молибдатов, показан преимущественно ионный характер проводимости. Установлено, что проводимость фаз типа аллюодита падает при увеличении степени замещения натрия цезием и растет при замещении натрия на литий, а максимальная удельная проводимость достигает $1.1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 500°C для тройного молибдата $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Показана перспективность исследованных аллюодитоподобных фаз в качестве натрий-ионных проводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайкина Е.Г., Базарова Ж.Г., Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф. Тройные молибдаты, как основа новых перспективных сложнооксидных материалов. // Инженерная экология. – 2011. – Т. 1. – С. 48–53.
2. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. / Отв. ред. А.П. Семенов. – Улан-Удэ.: Издательство Бурятского госуниверситета, 2000. – 298 с.
3. Котова И.Ю., Белов Д.А., Стефанович С. Ю. Ag^{+} -проводящие насиконоподобные фазы $Ag_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$ ($R = Al, Sc, 0 \leq x \leq 0.5$) // Ж. неорган. химии. – 2011. – Т. 56. – С. 1259–1263.
4. D'Yvoire F., Bretey E., Collin G. Crystal structure, non-stoichiometry and conductivity of $II-Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ ($M = Al, Ga, Cr, Fe$) // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28–30. – P. 1259–1264.
5. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А., Кадырова Ю.М., Хальбаева К.М., Золотова Е.С. Новые семейства литийсодержащих тройных молибдатов и стабилизирующая роль лития в их структурообразовании // Доклады РАН. – 2007. –Т. 416. – № 1. – С. 60–65.
6. Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Солодовникова З.А., Кадырова Ю.М., Савина А.А., Золотова Е.С., Юдин В.Н., Спиридонова Т.С. Тройные молибдаты одно-, одно- и трех (двух) валентных металлов // Chim. Techno Acta – 2015. – V. 4. – P. 373–390.
7. Moore P.B. Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals // Amer. Miner. – 1971. – V. 56. – № 11–12. – P. 1955–1975.
8. Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A., Basovich O.M., Solodovnikova Z.A., Pokholok K.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Khaikina E.G. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate $Na_{25}Cs_8Fe_5(MoO_4)_{24}$ // J. Solid State Chem. – 2014. – V. 220. – P. 217–220.
9. Gao J., Zhao P., Feng, K. $Na_{2.67}Mn_{1.67}(MoO_4)_3$: A 3.45 V alluaudite-type cathode candidate for sodium-ion batteries // Chem. Mater. – 2017. – V. 29. – P. 940–944.
10. Солодовникова З.А. Фазообразование и строение тройных молибдатов и сопутствующих соединений в системах $Li_2MoO_4-A^+_2MoO_4-M^{2+}MoO_4$ ($A^+ = K, Rb$,

- Cs; $M^{2+} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$): Автореф. дисс...канд. хим. наук: 02.00.01 – З.А. Солодовникова. Ин-т неорган. химии. – Новосибирск, 2008. – 19 с.
11. Гудкова И. А. Фазовые равновесия, синтез, строение и свойства соединений, образующихся в тройных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}A_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba, Cd}$): Автореф. дисс...канд. хим. наук: 02.00.01 – И.А. Гудкова. Ин-т неорган. химии. – Новосибирск, 2014. – 23 с.
 12. Niepel L., Malinovsky M. Triangulation of phase diagrams // Chem. zvesti. – 1978. – V. 32. – №6. – P. 810–820.
 13. Беляев И.Н. Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Ж. неорган. химии. – 1961. – Т. 6. – № 5. – С. 1178–1188.
 14. Hoermann F. Beitrag. Zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme: $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{MoO}_3$, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$, $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{K}_2\text{MoO}_4$ // Z.anorg. und allg. Chem. – 1929. – Bd 177. – № 2–3. – S. 145–186.
 15. Caillet P. Polymolybdates et polytungstates de sodium ou de potassium anhydres // Bull. Soc. Chim. France. – 1967. – № 12. – P. 4750–4755.
 16. Salmon R., Caillet P. Polymolybdates et polytungstates de rubidium ou de césium anhydres // Bull. Soc. Chim. France. – 1969. – № 5. – P. 1569–1573.
 17. Беляев Э.К., Аннопольский В.Ф. Условия образования молибдатов в смесях карбоната щелочного металла с трехокисью молибдена // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 6. – С. 1096–1100.
 18. Гетьман Е.И., Угнивенко Т.А., Кисель Н.Г., Стамблер Е.И. Системы $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Rb}_2\text{WO}_4$ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{WO}_4$ // Ж. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – № 12. – С. 3394–3396.
 19. Самусева Р.Г., Бобкова М.В., Плющев В.Е. Системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ // Ж. неорган. химии. – 1969. – Т. 14. – № 11. – С. 3140–3142.
 20. Спицын В.И., Кулешов И.М. Исследование термической устойчивости и летучести нормальных молибдатов щелочных элементов // Ж. общ. химии. – 1951. – Т. 21. – № 9. – С. 401–406.
 21. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. / Отв. ред. Ф.П. Алексеев. – М.: Наука, 1990. – 256 с.

22. Башев В.Л., Аншелес О.В., Аджамов К.Ю. Влияние катиона на физико-химические свойства молибдатов элементов I группы // Азерб. хим. ж. – 1976. – № 3. – С.89–92.
23. Van der Wielen J.C.Th.G.M., Stein H.N., Stevels J.M. Glass formation in alkali molybdate systems // J. Non-Cryst.Solids. – 1968. – V. 1 – №1. – P.18–28.
24. Петросян Ю.Г., Ткаченко Е.В., Жуковский В.М. Фазовые диаграммы Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 9. – С. 1618–1621.
25. Goel S.P., Mehrotra P.N. Preparation, characterization and thermal decomposition of sodium oxomolybdenum (VI) oxalate // Indian J. Chem. – 1984. – V. 76. – № 1–2. – P. 127–132.
26. Спицын В.И., Кулешов И.М. Нормальные молибдаты рубидия и цезия // Ж. общ. химии. – 1951. – Т. 21. – № 2. – С. 408–412.
27. Кулешов И.М. О полиморфизме нормальных молибдатов щелочных элементов // Ж. неорган. химии. – 1956. – Т. 1. – № 9. – С. 2011–2016.
28. Kools F.X.N.M., Koster A.S., Pieck G.D. The structures of potassium, rubidium and caesium molybdate and tungstate // Acta crystallogr. – 1970. – V. B26. – № 12. – P. 1974–1977.
29. Gonshorek W., Hahn Th. Die Kristallstruktur des Caesiummolybdats, Cs_2MoO_4 // Z. Kristallogr. – 1973. – Bd. 138. – № 3–4. – S. 167 – 176.
30. Bodo D., Kessler H. Polymorphisme de Cs_2MoO_4 et Cs_2WO_4 // C.r. Acad. Sci. – 1976. – V. C.282 – № 7. – P.839–842.
31. Goel S.P., Mehrotra P.N. A new Debye-Scherrer pattern of caesium molybdate prepared by the thermal decomposition of sodium oxomolybdenum (VI) oxalate // J. Less-Common Metals. – 1985. – V. 106. – № 1. – P. 27–33.
32. Gopalakrishnan J., Viswanathan B., Srinivasan V. Preparation and thermal decomposition of some oxomolybdenum (VI) oxalates // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32. – № 8. – P. 2565–2568.
33. Самусева Р.Г., Жаркова Р.М., Плющев В.Е. Система Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 // Ж. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – № 11. – С. 2678–2679.
34. Bramnik K.G., Ehrenberg H. Study of the Na_2O – MoO_3 system. $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ – a new oxide with anatase-related structure, and the crystal structures of Na_2MoO_4 // Z. anorg. und allg. Chem. – 2004. – Bd 630. – P. 1336–1341.

35. Мохосоев М.В., Бутуханов В.Л., Гетьман Е.И. Взаимодействие молибдата хрома с молибдатами щелочных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – С. 1868–1869.
36. Singh Mudher K.D., Keskar M., Krishnan K., Venugopal V. Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ // J. Alloys Compd. – 2005. – V. 396. – P. 275–279.
37. Konings R.J.M., Cordfunke E.H.P. The thermochemical properties of cesium molybdate, Cs_2MoO_4 , from 298.15 to 1500 K // Thermochim. acta. – 1988. – V. 124. – P. 157–162.
38. Hoekstra H. R. The Cs_2MoO_4 – MoO_3 system // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1973. – V. 9. – P. 1291–1301.
39. Lindqvist. Crystal structure studies on anhydrous sodium molybdates and tungstates // Acta chem. scand. – 1950. – V. 4. – P. 1066–1074.
40. Becka L.N., Poljak R.J. Estructura cristalina del MoO_4Na_2 y del WO_4Na_2 // An. asoc. ouím. argent. – 1958. – V. 46. – P. 204–209.
41. Bottelberghs P.H., Van Buren F.R. Phase relations, dopant effects, structure, and high electrical conductivity in the Na_2WO_4 – Na_2MoO_4 systems // J. Solid State Chem. – 1974. – V. 11. – P. 347.
42. Osborne D.W., Flotow H.E., Hoekstra H.R. Cs_2MoO_4 : heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350K // J. Chem. Thermodyn.– 1974. – V. 6. – № 2. – P. 179–183.
43. Isupov V.A. Ferroelectric and ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements // Ferroelectrics. – 2005. – V 322. – P 83–114.
44. Фомичев В.В., Половникова М.Э., Кондратов О.И. Структурные особенности, спектральные и энергетические характеристики молибдатов и вольфраматов щелочных металлов // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – С. 1601–1622.
45. Bugaris D.E., Loye H. Materials discovery by flux crystal growth : quaternary and higher order oxides // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – P. 3780–3811.
46. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов / Отв. ред. Л. М. Беляев. – М.: Наука, 1978. – 268 с.
47. Seleborg M. A refinement of the crystal structure of disodium dimolybdate // Acta chem. scand. – 1967. – V. 21 – № 2. – P. 499–504.
48. Solodovnikova Z.A., Solodovnikov S.F. Rubidium dimolybdate, $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, and caesium dimolybdate, $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ // Acta crystallogr. – 2006. – V. C62. – P. 16–18.

49. Tammann G., Westerhold F. Chemische Reactionen in pulverförmigen Gemengen zweier kristallarten. I. Die Reactionen von WO_3 und MoO_3 auf basische Oxyde und Karbonate // Z. anorg. und allg. Chem. – 1925. – Bd. 149. – № 1–4. – S. 35–46.
50. Doyle W.P., McGuire G., Clark G.M. Preparation and properties of transition metal molybdates (VI) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – V. 28. – № 5. – P. 1185–1190.
51. Sleight A.W., Chamberland B.L. Transition metal molybdates of the type $AMoO_4$ // Inorg. Chem. – 1968. – Vol. 7. – № 8. – P. 1672–1675.
52. Зобнина А.Н., Кисляков И.П. Получение молибдатов цинка, свинца и кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 12. – С. 2199–2203.
53. Зеликман А.Н. Реакции в твердой фазе с участием трехокси молибдена // Ж. неорган. химии – 1956. – Т. 1. – № 12. – С. 2778–2791.
54. Мамыкин П.С., Батраков Н.А. Изучение условий образования вольфраматов и молибдатов // Тр. Уральск. политехн. ин-та им. С.М. Кирова. – 1966. – вып. 150. – С. 101–111.
55. Рейнгольд Б.М., Смагунов В.Н. Изучение реакции образования молибдатов при взаимодействии трехокси молибдена с окислами, карбонатами и сульфатами // Науч. тр. Иркутск. н.-и. ин-та редк. мет. – 1965. – Вып. 12. – С. 330–343.
56. Haber J., Ziolkowski J. Formation of cobalt molybdates by solid state reaction between Co_3O_4 and MoO_3 // Bull. Acad. pol. Sci. Sér. sci. chim. – 1971. – V. 19. – № 8. – P. 481–488.
57. Rajaram P., Viswanathan B., Aravamudan G., Srinivasan V., Sastri M.V.C. Studies on the formation of manganese molybdates // Thermochim. acta. – 1973. – V. 7. – № 2. – P. 123–129.
58. Ziolkowski J., Courtine P. Système $MoO_3 - Mn_2O_3 - MnMoO_4$. I. – Reaction a l'état solide entre MoO_3 et MnO_3 . Binaire $MoO_3 - MnMoO_4$ // Ann. chim. (Paris). – 1973. – V. 8. – № 5. – P. 303–307.
59. Янушкевич Т.М. Исследование двойных фазовых диаграмм систем $MoO_3 - MeO$ (Me – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Co): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Уральский гос. ун-т им. А.М. Горького. – Свердловск, 1973. – 23 с.
60. Murthy J.S.N., Satyanarayana M. Synthesis of molybdates by solid-solid reactions // Indian Chem. Eng. – 1982. – V. 24. – № 3. – P. 1–15.
61. Гетьман Е.И., Марченко В.И. Фазовое равновесие в системах $Bi_2(MoO_4)_3 -$

- $Me_x(\text{MoO}_4)_y$ ($Me = \text{Ni, Co, Mn, Al, Cr, Fe, In}$) // Ж. неорган. химии. – 1983. – Т. 28. – № 3. – С. 713–718.
62. Sieber I., Kershaw R., Dwight K., Wold A. Dependence of magnetic properties on structure in the systems NiMoO_4 and CoMoO_4 // Inorg. Chem. – 1983. – V. 22. – № 19. – P. 2667–2669.
63. Mohan Ram R. A., Gopalakrishnan J. Mixed valency in the high-temperature phases of transition metal molybdates, – AMoO_4 ($A = \text{Fe, Co, Ni}$) // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. sci.) – 1986. – V. 96. – № 5. – P. 291–296.
64. Зобнина А.Н., Кисляков И.П., Стрелина М.В. Условия образования молибдата цинка // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 3. – С. 507–510.
65. Meullemeestre J., Penigault E. Les molybdates neutres de zinc // Bull. Soc. chim. France. – 1972. – № 10. – P. 3669–3674.
66. Доброгорская Л.Н., Мохосоев М.В. Средние молибдаты кобальта и никеля // Ж. неорган. химии. – 1974. – Т. 19. – № 9. – С. 2409–2414.
67. Пицюга В.Н., Мохосоев М.В., Заяц М.Н., Пицюга В.Г. Молибдат и вольфрамат марганца (II) // Химия и технология молибдена и вольфрама: Сб. науч. тр. – Нальчик. – 1974. – Вып. 2. – С. 108–115.
68. Chojnacki J., Kozlowski R., Haber J. The polymorphic transformations of cobalt molybdate // J. Solid State Chem. – 1974. – V. 11. – № 2. – P. 106–113.
69. Sinkamahapatra P.K., Bhattacharyya S.K. Physicochemical properties of solid catalysts: studies on thermal analysis of the molybdates of magnesium, manganese and silver // J. Therm. Anal. – 1975. – V. 8. – № 1. – P. 45–56.
70. Meullemeestre J., Penigault E. Les molybdates neutres de magnesium // Bull. Soc. chim. France. – 1975. – № 9–10. – part 1. – P. 1925–1932.
71. Clearfield A., Moini A., Rudolf P.R. Preparation and structure of manganese molybdates // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – № 26. – P. 4606–4609.
72. Sen A., Pramanik P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders // Mater. Lett. – 2002. – V. 52. – № 1–2. – P. 140–146.
73. Rullens F., Deligne N., Laschewsky A., Devillers M. A facile precursor route to transition metal molybdates using a polyzwitterionic matrix bearing simultaneously charged moieties and complexing groups // J. Mater. Chem. – 2005. – V. 15. – № 16. – P. 1668–1676.

74. Courtine P., Daumas J.-C. Interprétation du polymorphisme des molybdates de fer, de nickel et de cobalt // C. r. Acad. Sci. – 1969. – V. C268. – № 18. – P. 1568–1570.
75. Плясова Л.М., Каракчиев Л.Г. Изучение молибдатов Co // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 1. – С. 117–121.
76. Chojnacki J., Kozłowski R. Disordered modifications of cobalt molybdate // J. Solid State Chem. – 1975. – V. 14. – № 2. – P. 117–121.
77. Van Uitert L.G., Rubin J.J., Bonner W. A. Preparation of single crystals of tungstates and molybdates of a number of divalent metal ions // J. Amer. Ceram. Soc. – 1963. – V. 46. – P. 512.
78. Abrahams S.C., Reddy J. M. Crystal structure of the transition metal molybdates and tungstates. I. Diamagnetic α -MnMoO₄ // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 43. – P. 2533–2543.
79. Smith G.W., Ibers J.A. The crystal structure of cobalt molybdate CoMoO₄ // Acta Crystallogr. – 1965. – V. 19. – P. 269–275.
80. Abrahams S.C. Crystal structure of the transition metal molybdates and tungstates. III. Diamagnetic α -ZnMoO₄ // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46. – P. 2052–2063.
81. Keeling R.O. The structure of NiWO₄. Acta crystallogr. – 1957. – V. 10. – P. 209–213.
82. Sleight A.W. Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates // Acta crystallogr. – 1972. – V. B28. – P. 2899–2902.
83. Ziolkowski J., Courtine P. Reaction a l'état solide entre MoO₃ et MnO₃ // Ann. chim. – 1973 – V. 8 – P. 303–307.
84. Бакакин В.В., Клевцова Р.Ф., Гапоненко Л. А. Кристаллическая структура молибдата магния MgMoO₄ – пример модифицированной плотнейшей упаковки с двумя типами тетраэдров // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. – С. 38–42.
85. Ehrenberg H., Svoboda I., Wltschek G., Wiesmann M., Trouw F., Weitzel H., Fuess H. Crystal and magnetic structure of α -NiMoO₄ // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – V. 150. – P. 371–376.
86. Courtine P., Cord P.-P., Pannetier G., Daumas J.C., Montarnall P. Contribution à l'étude du molybdate de cobalt anhydre. II. Isotypie et isomorphisme de MgMoO₄ et CoMoO₄ (α) stabilité de la phase (α) // Bull. Soc. chim. France. – 1968. – № 12. – P. 4816–4820.
87. Chang L.L.Y. Subsolidus phase relations in the system ZnWO₄–ZnMoO₄–MnWO₄–MnMoO₄ // Mineral. Mag. – 1968. – V. 36. – № 283. – P. 992–996.

88. Kohlmuller R., Faurie J.-P. Etude des systemes $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ et $\text{MoO}_3\text{-MO}$ (M – Cu, Zn, Cd) // Bull. Soc. chim. France. – 1968. – № 11. – P. 4379–4382.
89. Зобнина А.Н., Кисляков И.П. Исследования в системе $\text{ZnO} - \text{MoO}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 3. – С. 511–513.
90. Lautenschlaeger G., Weitzel H., Fuess H., Ressouche E. The magnetic structure of $\alpha\text{-MnMoO}_4$ // Z. Kristallogr. – 1994. – Bd 209. – № 12. – S. 936–940.
91. Smith G.W. The crystal structure of cobalt molybdate CoMoO_4 and nickel molybdate NiMoO_4 // Acta crystallogr. – 1962. – V. 15. – № 10. – P. 1054–1057.
92. Reichelt W., Weber T., Soehnel T., Daebritz S. Mixed crystals in the system $\text{CuMoO}_4/\text{ZnMoO}_4$ // Z.anorg. und allg. Chem. – 2000. – Bd. 626. – № 9. – S. 2020–2027.
93. Соловьев Н.Н., Мейльман М.Л., Кувшинова К.А., Смагин А.Г., Козлов В.Г. Электронный парамагнитный резонанс и структура кристаллов молибдата цинка ZnMoO_4 // Ж. структ. химии. – 1979. – Т. 20. – № 3. – С. 448–455.
94. Зуева В.П., Шабанова А.Н., Дробашева Т.И. Тройная система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ // Ж. неорган. химии. – 1982. – Т. 27. – С. 1599–1601.
95. Мохосоев М.В., Хальбаева К.М., Хайкина Е.Г., Басович О.М. Фазовые соотношения в тройных солевых системах $\text{Me}'_2\text{MoO}_4\text{-Me}''_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Me}' = \text{Li, Na}$; $\text{Me}'' = \text{Rb, Cs}$; $\text{R} = \text{Bi, Ln}$) / Тез. докл. VII Всесоюзн. совещания по физико-химическому анализу. – Фрунзе. – 1988. – С. 103–104.
96. Хайкина Е.Г., Хальбаева К.М., Басович О.М. Двойные молибдаты натрия с рубидием и цезием / Тез. докл. VII Всесоюзн. конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. – Апатиты. – 1988. – С. 24–25.
97. Ефремов В.А., Великодный Ю.А., Трунов В.К. Кристаллические структуры $\text{Na}_{2.20}\text{Zn}_{0.90}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{WO}_4)_4$ // Кристаллография. – 1975. – Т. 20. – С. 287–292.
98. Ефремов В.А., Трунов В.К. О двойных молибдатах щелочных и двухвалентных элементов // Ж. неорган. химии. – 1972. – Т. 17. – № 7. – С. 2034–2039.
99. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Исследование субсолидусной области системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{MnMoO}_4$ // Ж. неорган. химии. – 1995. – Т. 40. – С. 305–311.
100. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / Отв. ред. Ю.И. Смолин. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.

101. Ефремов В.А., Петросян Ю.Г., Жуковский, В. Изучение взаимодействия Na_2MoO_4 с NiMoO_4 // Ж. неорган. химии. – 1977. – Т. 22. – С. 175–179.
102. Ефремов В.А., Жуковский В., Петросян Ю.Г. Фазовая диаграмма системы Na_2MoO_4 – MgMoO_4 // Ж. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – С. 209–213.
103. Солодовников С.Ф. Особенности фазообразования и кристаллохимии двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и двухвалентных металлов и сопутствующих им фаз: Автореф. дисс... докт. хим. наук: 02.00.01 / Ин-т неорган. химии. – Новосибирск. – 2000. – 40 с.
104. Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В. Рентгеноструктурные исследования двойных молибдатов $\text{Na}_2\text{R}_5^{2+}(\text{MoO}_4)_6$, R = Mg, Co, Zn // Кристаллография. – 1980. – Т. 25. – С. 1148–1154.
105. Ines E., Zid M.F., Driss A. Synthesis, crystal structure and electrical properties of the molybdenum oxide $\text{Na}_{1.92}\text{Mg}_{2.04}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ // J. Crystallogr. – 2013. – V. 2013 – P. 1–6.
106. Ennajeh I., Georges S., Smida Y.B., Guesmi A., Zid M.F., Boughazala H. Synthesis, crystal structure, sintering and electrical properties of a new alluaudite-like triple molybdate $\text{K}_{0.13}\text{Na}_{3.87}\text{MgMo}_3\text{O}_{12}$ // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 38918–38925.
107. Bouzidi C., Zid M.F., Driss A., Souilem A. $\text{Na}_{1.67}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$ // Acta crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. – 2014. – V. 70. – P. i18–i19.
108. Bouzidi C., Frigui W., Zid M.F. Structure cristalline de type alluaudite $\text{KNa}_5\text{Mn}_3(\text{MoO}_4)_6$ // Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. – 2015. – V. 71. – P. 69–72.
109. Ibers J.A., Smith, G.W. Crystal structure of a sodium cobalt molybdate // Acta crystallogr. – 1964. – V. 17. – P. 190–197.
110. Nasri R., Fakhar Bourguiba N., Zid M.F., Driss A. Crystal structure of alluaudite-type $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. – 2014. – V. 70. – P. i47–i48.
111. Nasri R., Fakhar Bourguiba N., Zid, M.F. Structure cristalline de type alluaudite $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{3.6}\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ // Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. – 2015. – V. 71. – P. 4–7.
112. Grins J., Nygren M. Compositional dependence of the ionic conductivity of $\text{Na}_{2.2}\text{Zn}_{0.9}(\text{MoO}_4)_2$ with Zn partially replaced by Sc or Cd // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9–10. – P. 859–862.
113. Bouaziz R., Gicquel C. Comportement de certains flux dans la preparation de

- monocristaux d'oxyde de zinc // C.r. Acad. sci. – 1972. – V. 274. – P. 172–174.
114. Laynau S., Gicquel C., Bouaziz R. Mailles cristallines des composés $\text{Na}_2\text{ZnMo}_2\text{O}_8$ et $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // C.r. Acad. sci. – 1971. – V. 273. – P. 892–893.
115. Ефремов В.А. Кристаллохимия некоторых двойных солей с тетраэдрическими анионами: Автореф. дисс...канд. хим. наук: 02.00.01 / Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – 1976.
116. Ефремов В.А., Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты некоторых щелочных и двухвалентных элементов // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 273–277.
117. Gicquel-Mayer C., Mayer M. Étude structurale du molybdate double $\text{Na}_{0.5}\text{Zn}_{2.75}(\text{MoO}_4)_3$ // Rev. chim. miner. – 1982. – V. 19. – P. 91–98.
118. Audibert M., Cot L., Avinens C. Etude cristallographique de $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Mg}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$ et $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$. Comparaison avec les seleniates et les chromates correspondants // Compt. rend. Acad. sci. – 1971. – V. C273. – № 17. – P. 1085–1088.
119. Audibert M., Peytavin S., Cot L., Avinens C. Etude cristallographique de molybdates et de chromates doubles de magnésium et d'alcalin // Compt. rend. Acad. sci. – 1972. – V. C275. – № 15. – P. 825–828.
120. Smith G.W. Crystal structure of orthorhombic cobalt molybdate // Nature. – 1960. – V. 188. – P. 306–308.
121. Коростелева Н.И., Коваленко В.И., Укше Е.А. Электропроводность комплексных молибдатов // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 741–757.
122. Kruglyashov A.L., Skou E.M. Ionic conductivity of compounds in the system $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28–30. – P. 233–236.
123. Barpanda P., Oyama G., Nishimura S.I., Chung S.C., Yamada A.A. 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode // Nat. Commun. – 2014. – V. 5:4358 – P. 1–8.
124. Leroux F., Mar A., Payen C. Guyomard D., Verbaere A. Piffard Y. Synthesis and Structure of $\text{NaMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 115. – P. 240–246.
125. Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В., Цыренова Г.Д. Закономерности изменения фазовых диаграмм в системах $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ni}, \text{Zn}$) // Ж. неорганич. химии. – 1990. – Т. 35. – № 12. – С. 3164–3167.
126. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Синтез

- и свойства двойных молибдатов марганца(II) с рубидием и цезием // Ж. неорган. химии. – 1995. – Т. 40. – № 2. – С. 223–226.
127. Müller M., Hildmann B.O., Hahn Th. Kristallchemie der Molybdän-Langbeinite $M_2^I M_2^{II}(\text{MoO}_4)_3$ // Z. Kristallogr. – 1986. – Bd. 174. – № 1–4. – S. 152–153.
128. Цыренова Г.Д. Взаимодействие молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. / Ин-т общей и неорган. химии им. Н.С.Курнакова. – М. – 1989. – 22 с.
129. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В. Двойные молибдаты состава $\text{Cs}_2\text{R}_2^{2+}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}$) и кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Ж. структ. химии. – 1986. – Т. 27. – № 6. – С. 100–106.
130. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. Фазовые равновесия в системах $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{MoO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) // Ж. неорган. химии. – 1986. – Т. 31. – № 12. – С. 3120–3123.
131. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. Двойные молибдаты цезия и двухвалентных элементов // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 294. – № 2. – С. 387–389.
132. Базарова Ж.Г., Цыренова Г.Д., Архинчеева С.И., Мохосоев М.В., Иванова М.Н. Твердофазное взаимодействие молибдатов цезия, таллия (I) с молибдатами двухвалентных металлов // Ж. неорган. химии. – 1988. – Т. 33. – № 2. – С. 449–452.
133. Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Ayupov B.M., Solodovnikov S.F. Phase formation in the $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{A}_2\text{MoO}_4-\text{NiMoO}_4$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) systems, the crystal structure of $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, and color characteristics of alkali-metal nickel molybdates // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 56. – P. 1216–1221.
134. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Клевцов П.В. Синтез и кристаллоструктурное исследование $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ // Кристаллография. – 1988. – Т. 33. – № 6. – С. 1380–1386.
135. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. Синтез и кристаллическая структура цезий–цинкового молибдата $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8 = 2\text{Cs}_3(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3(\text{MoO}_4)_4$ // Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – № 3. – С. 618–622.
136. Mueller M., Hildmann B.O., Hahn Th. Structure of $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ // Acta crystallogr. – 1987. – V. C43. – № 2. – P. 184–186.
137. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. Фазовая диаграмма системы

- $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ // Ж. неорган. химии. – 1988. – Т. 33. – № 2. – С. 452–464.
138. Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ // Acta crystallogr. – 1957. – V. 10. – № 6. – P. 409–413.
139. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г., Цыренова Г.Д., Базаров Б.Г. Некоторые особенности взаимодействия молибдатов и вольфраматов цезия и магния (кадмия) // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 313. – № 6. – С. 1471–1474.
140. Трунов В.К. О двойных молибдатах щелочных и щелочноземельных элементов // Ж. неорган. химии. – 1971. – Т. 16. – № 2. – С. 553–554.
141. Цыренова Г.Д., Павлова Н.Н. Синтез, структура, электрические и акустические свойства $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Неорган. матер. – 2011. – Т. 47. – С. 872–876 ().
142. Кожевникова Н.М., Имехенова А.В. Изучение взаимодействия в субсолидусной области системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NiMoO}_4 - \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ж. неорган. химии. – 2009. – Т. 54. – С. 695–700.
143. Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A., Solodovnikova Z.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Khaikina E.G. New alluaudite-related triple molybdates $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ (R = Sc, In): synthesis, crystal structures and properties // New J. Chem. – 2017. – V. 41. – P. 5450–5457.
144. Guertler W. Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternären Systemen // Z. anorg. und allg. Chem. – 1926. – Bd 154. – S. 439–455.
145. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 296 с.
146. Луцык В.И., Мохосоев М.В. Взаимосвязь составов двойных и тройных промежуточных фаз в тройных оксидных системах // Ж. неорган. химии. – 1983. – Т. 19. – № 11. – С. 1921–1925.
147. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е., Кондратьева В.В., Косой А.Л., Лесюк Г.И., Рождественская И.В., Строганов Е.В., Филатов С.К., Франк-Каменецкая О.В. / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
148. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: изд-во МГУ, 1976. – 232 с.
149. Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный рентгенофазовый анализ / Отв. ред. С.Б. Брандт. – Новосибирск: Наука, 1986. – 200 с.

150. Гетьман Е.И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах / Отв. ред. М.В. Мохосоев. – Новосибирск: Наука, 1985. – 216 с.
151. SAINT + Integration Engine. – Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2006.
152. Sheldrick G.M. SADABS, Program for absorption corrections for area detector data. – Univ. of Göttingen. – Germany. – 1997.
153. Bruker AXS Inc. XPREP. Data reduction software. (2004).
154. Bruker AXS Inc. SHELXTL. (2004).
155. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография / Пер. с англ. Ю.Н. Чиргадзе; Под ред. Н.С.Андреевой. – М.: Мир, 1975. – 256 с.
156. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
157. Sheldrick G.M. SHELX97, Release 97-2. – Göttingen, Germany: Univ. of Göttingen. – 1997.
158. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Acta crystallogr. – 1985. – V. B41. – № 4. – P. 244–247.
159. Adams S. Modelling ion conduction pathways by bond valence pseudopotential maps // Solid State Ionics. – 2000. – V. 137–136. – P. 1351–1361.
160. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – P. 6858–6919.
161. Sale M., Avdeev M. 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes // J. Appl. Crystallogr. – 2012. – V. 45. – P. 1054–1056.
162. NETZSCH-Gerätebau. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. – 2005.
163. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. Синтез, выращивание и свойства двойных молибдатов цезия и цинка. // Рост кристаллов: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. 1985. – Цахкадзор, Арм. ССР. – Ереван. – С. 176–177.
164. Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Solodovnikov S.F., Khaikina E.G., Basovich O.M., Korolkov I.V., Filatova I.Yu. Phase relations in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ systems, crystal structures of $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ // J. Solid State Chem. – 2016. – V. 233. – P. 23–29.
165. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Yudin V.N., Gulyaeva O.A., Tushinova Yu.L., Kuchumov B.M. Nonstoichiometry in the Systems $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cd}$), Crystal Structures of $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ and

- $\text{Na}_{3.72}\text{Cd}_{1.14}(\text{MoO}_4)_3$, Crystal Chemistry, Compositions and Ionic Conductivity of Alluaudite-type Double Molybdates and Tungstates // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 253C. – P. 121–128.
166. Шкерин С.Н., Упоров С.А., Юдин В.Н., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Толкачева А.С. Магнетохимическое исследование тройных молибдатов $\text{CsNa}_5\text{M}_3(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) // *Ж. физич. химии.* – 2016. – Т. 90. – № 11. – С. 1734–1738.
167. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Гудкова И.А., Золотова Е.С., Юдин В.Н. Области гомогенности двойных молибдатов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ и строение триклинных $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$ // *Ж. структур. химии.* – 2013. – Т. 54. – С. 879–887.
168. Solodovnikova Z.A., Solodovnikov S.F., Zolotova E.S. New triple molybdates $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$ and $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, filled derivatives of the $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ type // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 2006. – V. 62. – P. i6–i8.
169. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Kadyrova Y.M., Savina A.A., Stefanovich S.Yu., Khaikina E.G. $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{WO}_4)_4$ and $\text{Rb}_3\text{Li}_2\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$: different filled derivatives of the cation-deficient $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ structure // *Acta Cryst.* – 2017. – V. C73. – P. 946–952.
170. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallogr.* – 1976. – V. A32. – № 5. – P. 751–767.
171. Nord G., Kierkegaard P. Statistics of divalent-metal coordination environments in inorganic oxide and oxosalt crystal structures // *Chem. scr.* – 1984. – V. 24. – № 4–5. – P. 151–158.
172. Wong L.L., Chen H.M., Adams S. Sodium-ion diffusion mechanisms in the low cost high voltage cathode material $\text{Na}_{2+\delta}\text{Fe}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 9186–9193.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 38

Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U(\text{эКВ})^*$
Cs(1)	1	0.99448(3)	0.47399(2)	0.43137(1)	0.02184(8)
Cs(2)	1	0.00811(3)	0.44850(3)	0.28349(1)	0.02580(8)
Mo(1)	1	0.12052(3)	0.21660(3)	0.39864(1)	0.01277(8)
Mo(2)	1	0.89797(3)	0.18087(3)	0.27884(1)	0.01430(9)
Mo(3)	1	0.89425(3)	0.25974(3)	0.53048(1)	0.01277(8)
Mo(4)	1	0.10823(3)	0.19874(3)	0.15174(1)	0.01309(8)
Mo(5)	1	0.78505(3)	0.97029(3)	0.44387(1)	0.01408(9)
Mo(6)	1	0.22090(3)	0.92589(3)	0.31411(1)	0.01425(9)
Co(1)	0.817(2)	0.16570(5)	0.29328(5)	0.51999(2)	0.0108(2)
Na(1)	0.183(2)	0.16570(5)	0.29328(5)	0.51999(2)	0.0108(2)
Co(2)	1	0.34324(5)	0.16843(5)	0.34984(2)	0.0135(1)
Co(3)	0.673(3)	0.17261(6)	0.18721(6)	0.27120(3)	0.0123(2)
Na(3)	0.327(3)	0.17261(6)	0.18721(6)	0.27120(3)	0.0123(2)
Na(4)	1	0.0007(2)	0.9655(2)	0.37279(9)	0.0293(5)
Na(5)	0.989(3)	0.8421(1)	0.2343(2)	0.39506(6)	0.0167(5)
Co(5)	0.011(3)	0.8421(1)	0.2343(2)	0.39506(6)	0.0167(5)
Na(6)	1	0.2601(2)	0.4761(2)	0.43522(7)	0.0239(5)
Na(7)	0.5	0	0	0.5	0.066(2)
Na(8)	1	0.2352(2)	0.4411(2)	0.18584(6)	0.0205(4)
O(1)	1	0.1041(3)	0.0851(3)	0.4183(1)	0.0233(8)
O(2)	1	0.8472(3)	0.2882(3)	0.3099(1)	0.0202(7)
O(3)	1	0.0091(3)	0.3159(3)	0.5166(1)	0.0222(8)
O(4)	1	0.7052(3)	0.0395(3)	0.4846(1)	0.0188(7)
O(5)	1	0.1687(3)	0.3019(3)	0.4438(1)	0.0181(7)
O(6)	1	0.8309(3)	0.1542(3)	0.2246(1)	0.0206(8)
O(7)	1	0.1686(3)	0.1826(3)	0.0963(1)	0.0247(8)
O(8)	1	0.0074(3)	0.2674(3)	0.3817(1)	0.0235(8)
O(9)	1	0.9114(3)	0.1284(3)	0.5488(1)	0.0228(8)
O(10)	1	0.8396(3)	0.3407(3)	0.5757(1)	0.0182(7)
O(11)	1	0.2875(3)	0.8617(3)	0.2678(1)	0.0256(9)
O(12)	1	0.1394(3)	0.8399(3)	0.3446(1)	0.0214(8)
O(13)	1	0.0976(3)	0.3338(3)	0.1641(1)	0.0214(8)
O(14)	1	0.8211(3)	0.2601(3)	0.4788(1)	0.0245(8)
O(15)	1	0.9904(3)	0.1384(3)	0.1480(1)	0.0183(7)
O(16)	1	0.1962(3)	0.2154(3)	0.3461(1)	0.0212(8)
O(17)	1	0.3033(3)	0.9916(3)	0.3539(1)	0.0184(7)
O(18)	1	0.8740(3)	0.0571(3)	0.4220(1)	0.0248(8)
O(19)	1	0.8998(3)	0.0661(3)	0.3141(1)	0.0246(8)
O(20)	1	0.7841(3)	0.4186(3)	0.3964(1)	0.0194(7)
O(21)	1	0.1763(3)	0.1321(3)	0.1969(1)	0.0297(9)
O(22)	1	0.1455(3)	0.0222(3)	0.2882(2)	0.034(1)
O(23)	1	0.8546(3)	0.8715(3)	0.4744(1)	0.0250(8)
O(24)	1	0.0190(3)	0.2144(3)	0.2631(1)	0.0278(9)

* $U(\text{эКВ}) = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$.

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		Mo(3)-тетраэдр	
Mo(1)-O(8)	1.737(4)	Mo(2)-O(19)	1.742(3)	Mo(3)-O(9)	1.738(3)
Mo(1)-O(1)	1.748(4)	Mo(2)-O(2)	1.742(3)	Mo(3)-O(14)	1.757(4)
Mo(1)-O(5)	1.781(3)	Mo(2)-O(24)	1.761(4)	Mo(3)-O(3)	1.762(4)
Mo(1)-O(16)	1.798(3)	Mo(2)-O(8)	1.805(3)	Mo(3)-O(10)	1.786(3)
$\langle \text{Mo}(1)\text{-O} \rangle$	1.766	$\langle \text{Mo}(2)\text{-O} \rangle$	1.763	$\langle \text{Mo}(3)\text{-O} \rangle$	1.761
Mo(4)-тетраэдр		Mo(5)-тетраэдр		Mo(6)-тетраэдр	
Mo(4)-O(13)	1.723(3)	Mo(5)-O(18)	1.740(4)	Mo(6)-O(22)	1.742(4)
Mo(4)-O(7)	1.770(4)	Mo(5)-O(20)	1.755(3)	Mo(6)-O(12)	1.767(3)
Mo(4)-O(15)	1.777(3)	Mo(5)-O(23)	1.777(4)	Mo(6)-O(11)	1.775(4)
Mo(4)-O(21)	1.778(4)	Mo(5)-O(4)	1.800(3)	Mo(6)-O(17)	1.784(3)
$\langle \text{Mo}(4)\text{-O} \rangle$	1.762	$\langle \text{Mo}(5)\text{-O} \rangle$	1.768	$\langle \text{Mo}(6)\text{-O} \rangle$	1.767
M(1)-октаэдр		Co(2)-октаэдр		M(3)-октаэдр	
M(1)-O(23)	2.085(4)	Co(2)-O(15)	2.046(4)	M(3)-O(24)	2.138(4)
M(1)-O(5)	2.135(3)	Co(2)-O(10)	2.087(3)	M(3)-O(16)	2.149(3)
M(1)-O(7)	2.156(4)	Co(2)-O(16)	2.095(4)	M(3)-O(22)	2.150(4)
M(1)-O(3)	2.160(4)	Co(2)-O(6)	2.097(3)	M(3)-O(21)	2.192(4)
M(1)-O(4)	2.163(4)	Co(2)-O(12)	2.163(4)	M(3)-O(6)	2.204(4)
M(1)-O(14)	2.225(4)	Co(2)-O(17)	2.281(4)	M(3)-O(11)	2.251(4)
$\langle \text{M}(1)\text{-O} \rangle$	2.154	$\langle \text{Co}(2)\text{-O} \rangle$	2.128	$\langle \text{M}(3)\text{-O} \rangle$	2.181
Na(4)-полиэдр		M(5)-полиэдр		Na(6)-полиэдр	
Na(4)-O(13)	2.363(4)	M(5)-O(8)	2.326(4)	Na(6)-O(1)	2.350(4)
Na(4)-O(1)	2.420(4)	M(5)-O(18)	2.381(4)	Na(6)-O(4)	2.373(4)
Na(4)-O(19)	2.486(4)	M(5)-O(14)	2.384(4)	Na(6)-O(17)	2.442(4)
Na(4)-O(18)	2.490(4)	M(5)-O(20)	2.437(4)	Na(6)-O(9)	2.486(4)
Na(4)-O(12)	2.585(4)	M(5)-O(7)	2.468(4)	Na(6)-O(5)	2.522(4)
Na(4)-O(9)	2.763(4)	M(5)-O(2)	2.479(4)	Na(6)-O(10)	2.681(4)
$\langle \text{Na}(4)\text{-O} \rangle$	2.518	$\langle \text{M}(5)\text{-O} \rangle$	2.398	$\langle \text{Na}(6)\text{-O} \rangle$	2.476
Na(7)-полиэдр		Na(8)-полиэдр			
Na(7)-O(9)	2.431(4) × 2	Na(8)-O(13)	2.388(4)		
Na(7)-O(23)	2.653(4) × 2	Na(8)-O(20)	2.413(4)		
Na(7)-O(18)	2.870(4) × 2	Na(8)-O(19)	2.417(4)		
$\langle \text{Na}(7)\text{-O} \rangle$	2.651	Na(8)-O(2)	2.452(4)		
		Na(8)-O(11)	2.519(4)		
		Na(8)-O(21)	2.695(4)		
		$\langle \text{Na}(8)\text{-O} \rangle$	2.481		

Cs(1)-полиэдр		Cs(2)-полиэдр	
Cs(1)-O(8)	2.939(3)	Cs(1)-O(24)	2.986(3)
Cs(1)-O(3)	3.005(3)	Cs(1)-O(11)	3.027(3)
Cs(1)-O(15)	3.034(3)	Cs(1)-O(22)	3.046(3)
Cs(1)-O(3')	3.103(3)	Cs(1)-O(15)	3.053(3)
Cs(1)-O(20)	3.113(3)	Cs(1)-O(2)	3.065(3)
Cs(1)-O(4)	3.214(3)	Cs(1)-O(17)	3.288(3)
Cs(1)-O(5)	3.228(3)	Cs(1)-O(19)	3.347(3)
Cs(1)-O(10)	3.249(3)	Cs(1)-O(6)	3.392(3)
Cs(1)-O(7)	3.517(3)	Cs(1)-O(21)	3.452(3)
Cs(1)-O(17)	3.518(3)	Cs(1)-O(8)	3.562(3)
Cs(1)-O(4')	3.720(3)	Cs(1)-O(24')	3.592(3)
Cs(1)-O(14)	3.811(3)	Cs(1)-O(13)	3.837(3)
<Cs(1)-O>	3.288	<Cs(2)-O>	3.304

Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U(\text{Экв})^*$
Cs(1)	1	0.4911(1)	0.0220(1)	0.4319(1)	0.022(1)
Cs(2)	1	1.0064(1)	0.5292(1)	0.4316(1)	0.024(1)
Cs(3)	1	0.5071(1)	0.0484(1)	0.2829(1)	0.025(1)
Cs(4)	1	0.0081(1)	0.0505(1)	0.2165(1)	0.025(1)
Mo(1)	1	0.2211(1)	-0.4283(1)	0.1859(1)	0.015(1)
Mo(2)	1	0.6019(1)	-0.1827(1)	0.2204(1)	0.014(1)
Mo(3)	1	0.1072(1)	-0.1812(1)	0.2796(1)	0.015(1)
Mo(4)	1	0.2123(1)	0.0341(1)	0.4444(1)	0.017(1)
Mo(5)	1	0.6105(1)	-0.2405(1)	0.4712(1)	0.015(1)
Mo(6)	1	0.3896(1)	-0.1990(1)	0.3479(1)	0.013(1)
Mo(7)	1	0.6163(1)	0.2781(1)	0.3970(1)	0.014(1)
Mo(8)	1	0.8975(1)	0.2633(1)	0.4712(1)	0.015(1)
Mo(9)	1	-0.1194(1)	-0.2164(1)	0.3986(1)	0.014(1)
Mo(10)	1	0.2821(1)	0.0677(1)	0.1848(1)	0.014(1)
Mo(11)	1	0.7153(1)	0.0205(1)	0.0567(1)	0.016(1)
Mo(12)	1	0.8895(1)	-0.1956(1)	0.1502(1)	0.014(1)
Mn(1)	1	0.8360(1)	-0.2915(1)	0.5201(1)	0.014(1)
Mn(2)	0.812(3)	0.6548(1)	-0.1701(1)	0.3496(1)	0.009(1)
Na(2)	0.198(3)	0.6548(1)	-0.1701(1)	0.3496(1)	0.009(1)
Mn(3)	0.694(4)	0.3303(1)	-0.1922(1)	0.2290(1)	0.009(1)
Na(3)	0.306(6)	0.3303(1)	-0.1922(1)	0.2290(1)	0.009(1)
Mn(4)	0.700(6)	0.1565(1)	-0.1699(1)	0.1495(1)	0.010(1)
Na(4)	0.300(6)	0.1565(1)	-0.1699(1)	0.1495(1)	0.010(1)
Mn(5)	0.378(6)	0.8301(1)	-0.1927(1)	0.2697(1)	0.012(1)
Na(5)	0.622(6)	0.8301(1)	-0.1927(1)	0.2697(1)	0.012(1)
Mn(6)	0.719(7)	0.3352(1)	-0.2103(1)	0.4802(1)	0.025(1)

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Na(6)	0.281(7)	0.3352(1)	-0.2103(1)	0.4802(1)	0.025(1)
Mn(7)	0.251(8)	0.1586(2)	-0.2330(3)	0.3951(1)	0.040(1)
Na(7)	0.749(8)	0.1586(2)	-0.2330(3)	0.3951(1)	0.040(1)
Na(8)	1	0.2328(2)	0.0606(3)	0.3146(1)	0.021(1)
Mn(9)	0.278(8)	0.3428(2)	0.2619(2)	0.3947(1)	0.037(1)
Na(9)	0.722(8)	0.3428(2)	0.2619(2)	0.3947(1)	0.037(1)
Na(10)	1	0.5010(3)	0.0300(3)	0.1282(1)	0.032(1)
Mn(11)	0.073(8)	0.7626(3)	0.0270(3)	0.4344(1)	0.034(1)
Na(11)	0.927(8)	0.7626(3)	0.0270(3)	0.4344(1)	0.034(1)
Mn(12)	0.095(8)	0.7370(3)	-0.4829(3)	0.4369(1)	0.035(1)
Na(12)	0.905(8)	0.7370(3)	-0.4829(3)	0.4369(1)	0.035(1)
Na(13)	1	0.0007(3)	0.0344(3)	0.3705(1)	0.032(1)
Na(14)	1	0.2646(2)	-0.4423(3)	0.3148(1)	0.020(1)
Na(15)	0.5	0.5055(7)	-0.5194(8)	0.4900(3)	0.035(2)
Na(16)	1	1.0000	0	0.5000	0.087(3)
O(1)	1	-0.1664(5)	-0.2982(4)	0.4451(2)	0.024(1)
O(2)	1	0.2801(4)	0.0830(4)	0.3979(2)	0.022(1)
O(3)	1	0.7826(4)	0.0792(4)	0.1023(2)	0.017(1)
O(4)	1	0.2161(5)	0.1267(5)	0.2317(2)	0.029(2)
O(5)	1	0.2899(4)	-0.0293(5)	0.4851(2)	0.023(1)
O(6)	1	0.6576(4)	-0.1598(4)	0.4261(2)	0.022(1)
O(7)	1	0.6833(5)	-0.2381(5)	0.5221(2)	0.025(1)
O(8)	1	0.6661(4)	-0.1561(4)	0.2736(2)	0.019(1)
O(9)	1	0.6640(4)	0.1940(4)	0.4415(2)	0.023(1)
O(10)	1	0.4990(5)	-0.1860(5)	0.4862(2)	0.031(2)
O(11)	1	0.5035(4)	-0.1377(4)	0.3531(2)	0.018(1)
O(12)	1	0.2861(4)	-0.3637(5)	0.2322(2)	0.026(1)
O(13)	1	0.5989(4)	-0.0690(4)	0.1853(2)	0.023(1)
O(14)	1	0.7951(4)	-0.0488(5)	0.0163(2)	0.023(1)
O(15)	1	-0.0039(5)	-0.2651(5)	0.3831(2)	0.029(2)
O(16)	1	-0.1942(4)	-0.2177(4)	0.3482(2)	0.020(1)
O(17)	1	-0.1048(4)	-0.0838(4)	0.4166(2)	0.026(1)
O(18)	1	0.8396(5)	0.3449(5)	0.4283(2)	0.027(1)
O(19)	1	0.1551(4)	-0.2907(4)	0.3116(2)	0.020(1)
O(20)	1	0.4004(5)	-0.3350(5)	0.3377(2)	0.027(1)
O(21)	1	0.6930(4)	0.2764(4)	0.3456(2)	0.020(1)
O(22)	1	0.1737(4)	-0.1540(4)	0.2268(2)	0.019(1)
O(23)	1	0.6556(4)	-0.2891(5)	0.1893(2)	0.023(1)
O(24)	1	0.5039(4)	0.2269(4)	0.3815(2)	0.022(1)
O(25)	1	0.6272(4)	-0.640(4)	0.787(2)	0.025(1)
O(26)	1	0.3261(4)	-0.1788(5)	0.4012(2)	0.025(1)
O(27)	1	0.8289(5)	0.2676(5)	0.5230(2)	0.029(2)
O(28)	1	0.1383(5)	0.1327(5)	0.4729(2)	0.032(2)
O(29)	1	0.1016(4)	-0.0673(4)	0.3147(2)	0.025(1)
O(30)	1	0.8989(4)	-0.3307(4)	0.1636(2)	0.024(1)
O(31)	1	0.5925(5)	-0.3722(4)	0.4540(2)	0.024(1)
O(32)	1	0.2007(4)	0.0076(4)	0.1443(2)	0.020(1)
O(33)	1	0.5997(5)	0.4084(5)	0.4173(2)	0.028(1)

O(34)	1	1.0142(5)	0.3203(5)	0.4828(2)	0.032(2)
O(35)	1	0.9107(5)	0.1312(4)	0.4541(2)	0.026(1)
O(36)	1	0.8293(5)	-0.1828(5)	0.0951(2)	0.030(2)
O(37)	1	0.3620(4)	0.1563(4)	0.1553(2)	0.020(1)
O(38)	1	0.4807(4)	-0.2183(4)	0.2359(2)	0.024(1)
O(39)	1	0.1411(5)	-0.3459(5)	0.1548(2)	0.027(1)
O(40)	1	1.0036(4)	-0.1348(5)	0.1451(2)	0.026(1)
O(41)	1	0.3035(4)	-0.4935(5)	0.1466(2)	0.025(1)
O(42)	1	0.6473(5)	0.1126(5)	0.0250(2)	0.032(2)
O(43)	1	0.8242(5)	-0.1258(5)	0.1930(2)	0.032(2)
O(44)	1	-0.0085(5)	-0.2147(4)	0.2619(2)	0.027(1)
O(45)	1	0.3240(4)	-0.1335(5)	0.3029(2)	0.026(1)
O(46)	1	0.1466(5)	-0.05210(5)	0.2121(2)	0.039(2)
O(47)	1	0.1275(5)	-0.0534(5)	0.4234(2)	0.031(2)
O(48)	1	0.3590(5)	-0.0290(5)	0.2078(2)	0.033(2)

$$*U(\text{эКВ}) = (U_{11} + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta) / 3\sin^2\beta.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		Mo(3)-тетраэдр	
Mo(1)-O(46)	1.726(6)	Mo(2)-O(13)	1.743(5)	Mo(3)-O(44)	1.731(7)
Mo(1)-O(39)	1.755(6)	Mo(2)-O(23)	1.769(5)	Mo(3)-O(29)	1.746(5)
Mo(1)-O(12)	1.788(6)	Mo(2)-O(8)	1.784(6)	Mo(3)-O(19)	1.777(5)
Mo(1)-O(41)	1.797(5)	Mo(2)-O(38)	1.794(6)	Mo(3)-O(22)	1.797(5)
$\langle \text{Mo}(1)\text{-O} \rangle$	1.767	$\langle \text{Mo}(2)\text{-O} \rangle$	1.773	$\langle \text{Mo}(3)\text{-O} \rangle$	1.763
Mo(4)-тетраэдр		Mo(5)-тетраэдр		Mo(6)-тетраэдр	
Mo(4)-O(47)	1.716(6)	Mo(5)-O(10)	1.744(5)	Mo(6)-O(20)	1.741(6)
Mo(4)-O(2)	1.737(5)	Mo(5)-O(31)	1.744(5)	Mo(6)-O(11)	1.762(6)
Mo(4)-O(5)	1.768(6)	Mo(5)-O(6)	1.759(5)	Mo(6)-O(26)	1.770(5)
Mo(4)-O(28)	1.802(6)	Mo(5)-O(7)	1.763(6)	Mo(6)-O(45)	1.770(6)
$\langle \text{Mo}(4)\text{-O} \rangle$	1.756	$\langle \text{Mo}(5)\text{-O} \rangle$	1.753	$\langle \text{Mo}(6)\text{-O} \rangle$	1.761
Mo(7)-тетраэдр		Mo(8)-тетраэдр		Mo(9)-тетраэдр	
Mo(7)-O(24)	1.741(6)	Mo(8)-O(35)	1.740(6)	Mo(9)-O(17)	1.756(6)
Mo(7)-O(33)	1.751(6)	Mo(8)-O(27)	1.756(5)	Mo(9)-O(16)	1.767(6)
Mo(7)-O(9)	1.775(5)	Mo(8)-O(18)	1.784(6)	Mo(9)-O(15)	1.771(6)
Mo(7)-O(21)	1.809(5)	Mo(8)-O(34)	1.799(7)	Mo(9)-O(1)	1.797(5)
$\langle \text{Mo}(7)\text{-O} \rangle$	1.769	$\langle \text{Mo}(8)\text{-O} \rangle$	1.770	$\langle \text{Mo}(9)\text{-O} \rangle$	1.773
Mo(10)-тетраэдр		Mo(11)-тетраэдр		Mo(12)-тетраэдр	
Mo(10)-O(48)	1.742(7)	Mo(11)-O(25)	1.735(5)	Mo(12)-O(30)	1.746(5)
Mo(10)-O(32)	1.780(6)	Mo(11)-O(42)	1.745(7)	Mo(12)-O(43)	1.753(5)
Mo(10)-O(37)	1.780(5)	Mo(11)-O(3)	1.758(5)	Mo(12)-O(40)	1.763(6)
Mo(10)-O(4)	1.781(6)	Mo(11)-O(14)	1.817(5)	Mo(12)-O(36)	1.780(6)
$\langle \text{Mo}(10)\text{-O} \rangle$	1.771	$\langle \text{Mo}(11)\text{-O} \rangle$	1.764	$\langle \text{Mo}(12)\text{-O} \rangle$	1.761

Mn(1)-октаэдр		M(2)-октаэдр		M(3)-октаэдр	
Mn(1)-O(28)	2.037(6)	M(2)-O(11)	2.139(5)	M(3)-O(38)	2.119(6)
Mn(1)-O(14)	2.090(6)	M(2)-O(8)	2.175(5)	M(3)-O(48)	2.175(6)
Mn(1)-O(34)	2.109(7)	M(2)-O(16)	2.177(6)	M(3)-O(21)	2.178(5)
Mn(1)-O(1)	2.134(5)	M(2)-O(6)	2.179(5)	M(3)-O(22)	2.223(6)
Mn(1)-O(36)	2.156(6)	M(2)-O(37)	2.200(5)	M(3)-O(45)	2.229(6)
Mn(1)-O(7)	2.221(7)	M(2)-O(41)	2.296(6)	M(3)-O(12)	2.244(7)
<Mn(1)-O>	2.125	<M(2)-O>	2.194	<M(3)-O>	2.195
M(4)-октаэдр		M(5)-октаэдр		M(6)-октаэдр	
M(4)-O(40)	2.167(7)	M(5)-O(46)	2.242(6)	M(6)-O(9)	2.234(5)
M(4)-O(21)	2.198(6)	M(5)-O(44)	2.266(7)	M(6)-O(42)	2.245(7)
M(4)-O(18)	2.217(5)	M(5)-O(16)	2.279(5)	M(6)-O(26)	2.285(6)
M(4)-O(22)	2.219(5)	M(5)-O(8)	2.321(6)	M(6)-O(10)	2.297(7)
M(4)-O(39)	2.228(6)	M(5)-O(43)	2.339(7)	M(6)-O(5)	2.365(6)
M(4)-O(32)	2.320(6)	M(5)-O(4)	2.360(7)	M(6)-O(27)	2.388(7)
<M(4)-O>	2.225	<M(5)-O>	2.301	<M(6)-O>	2.302
M(7)-октаэдр		Na(8)-октаэдр		M(9)-октаэдр	
M(7)-O(15)	2.312(7)	Na(8)-O(30)	2.364(7)	M(9)-O(24)	2.307(6)
M(7)-O(27)	2.375(6)	Na(8)-O(29)	2.427(7)	M(9)-O(25)	2.353(6)
M(7)-O(26)	2.426(7)	Na(8)-O(23)	2.445(7)	M(9)-O(7)	2.413(6)
M(7)-O(47)	2.436(7)	Na(8)-O(2)	2.472(6)	M(9)-O(2)	2.413(6)
M(7)-O(19)	2.482(6)	Na(8)-O(4)	2.507(6)	M(9)-O(23)	2.470(6)
M(7)-O(3)	2.498(6)	Na(8)-O(45)	2.768(7)	M(9)-O(36)	2.502(7)
<M(7)-O>	2.422	<Na(8)-O>	2.497	<M(9)-O>	2.410
Na(10)-октаэдр		M(11)-октаэдр		M(12)-октаэдр	
Na(10)-O(20)	2.384(7)	M(11)-O(17)	2.361(7)	M(12)-O(33)	2.407(7)
Na(10)-O(33)	2.440(7)	M(11)-O(5)	2.402(6)	M(12)-O(14)	2.428(7)
Na(10)-O(13)	2.452(7)	M(11)-O(41)	2.490(7)	M(12)-O(32)	2.467(6)
Na(10)-O(25)	2.539(6)	M(11)-O(35)	2.498(7)	M(12)-O(31)	2.486(7)
Na(10)-O(37)	2.613(6)	M(11)-O(9)	2.514(6)	M(12)-O(18)	2.603(7)
Na(10)-O(31)	2.940(7)	M(11)-O(6)	2.772(7)	M(12)-O(1)	2.691(7)
<Na(10)-O>	2.561	<M(11)-O>	2.506	<M(12)-O>	2.514
Na(13)-октаэдр		Na(14)-октаэдр		Na(15)-октаэдр	
Na(13)-O(30)	2.401(6)	Na(14)-O(20)	2.404(7)	Na(15)-O(31)	2.434(12)
Na(13)-O(17)	2.462(6)	Na(14)-O(19)	2.438(6)	Na(15)-O(42)	2.494(12)
Na(13)-O(29)	2.474(6)	Na(14)-O(3)	2.461(5)	Na(15)-O(31')	2.499(11)
Na(13)-O(47)	2.561(8)	Na(14)-O(13)	2.473(7)	Na(15)-O(33)	2.609(9)
Na(13)-O(39)	2.577(8)	Na(14)-O(12)	2.565(6)	Na(15)-O(42')	2.723(12)
Na(13)-O(35)	2.947(7)	Na(14)-O(43)	2.624(8)	Na(15)-O(25)	2.736(12)
<Na(13)-O>	2.567	<Na(14)-O>	2.494	<Na(15)-O>	2.583

Ni(2)	0.6378(17)	0.23938(6)	0.33635(17)	0.6464(3)	0.0213(5)
Na(2)	0.3622(17)	0.23938(6)	0.33635(17)	0.6464(3)	0.0213(5)
Ni(3)	0.6208(17)	0.09395(6)	0.33630(17)	0.1871(3)	0.0188(5)
Na(3)	0.3792(17)	0.09395(6)	0.33630(17)	0.1871(3)	0.0188(5)
Na(4)	1	0.1666(2)	0.2394(3)	-0.0835(10)	0.0341(12)
Na(5)	1	0.0000	0.2607(6)	0.7500	0.033(2)
Na(6)	1	0.0000	0.5000	0.0000	0.039(2)
Na(7)	1	0.1666(2)	-0.0003(5)	0.1663(12)	0.0454(13)
O(1)	1	0.0151(3)	0.2076(7)	0.4424(14)	0.031(2)
O(2)	1	0.1815(3)	0.2927(7)	0.6103(13)	0.032(2)
O(3)	1	0.1515(3)	0.2932(7)	0.2255(14)	0.035(3)
O(4)	1	0.2018(3)	0.1367(8)	0.3401(16)	0.046(3)
O(5)	1	0.1319(3)	0.1357(8)	0.4929(17)	0.047(3)
O(6)	1	0.0353(3)	0.3650(8)	0.1727(16)	0.046(3)
O(7)	1	0.1079(4)	0.5077(9)	0.6758(19)	0.070(4)
O(8)	1	0.0589(3)	-0.0087(9)	-0.009(2)	0.066(4)
O(9)	1	0.2258(4)	0.5093(8)	0.1559(18)	0.063(3)
O(10)	1	0.0752(3)	0.1795(9)	0.1801(13)	0.037(3)
O(11)	1	0.1274(3)	0.0908(8)	-0.0693(16)	0.043(3)
O(12)	1	0.0393(3)	0.4117(7)	0.7360(15)	0.045(3)
O(13)	1	0.2940(3)	0.4100(8)	0.0975(16)	0.045(3)
O(14)	1	0.2417(3)	0.3209(9)	0.3464(15)	0.042(3)
O(15)	1	0.0916(3)	0.3211(8)	0.4874(14)	0.037(3)
O(16)	1	0.0589(3)	0.1702(8)	-0.2272(15)	0.040(3)
O(17)	1	0.1067(3)	0.3292(7)	0.8976(12)	0.033(2)
O(18)	1	0.2256(3)	0.3313(8)	-0.0590(15)	0.041(3)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta) / 3\sin^2\beta.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		Mo(3)-тетраэдр	
Mo(1)-O(5)	1.76(1)	Mo(2)-O(1)	1.77(1) × 2	Mo(3)-O(11)	1.74(1)
Mo(1)-O(4)	1.76(1)	Mo(2)-O(6)	1.78(1) × 2	Mo(3)-O(8)	1.77(1)
Mo(1)-O(3)	1.77(1)	<Mo(2)-O>	1.78	Mo(3)-O(16)	1.77(1)
Mo(1)-O(2)	1.78(1)			Mo(3)-O(10)	1.80(1)
<Mo(1)-O>	1.77			<Mo(3)-O>	1.77

Mo(4)-тетраэдр		Mo(5)-тетраэдр		M(1)-октаэдр	
Mo(4)-O(13)	1.74(1)	Mo(5)-O(12)	1.74(1)	M(1)-O(10)	2.14(1)
Mo(4)-O(18)	1.75(1)	Mo(5)-O(7)	1.76(1)	M(1)-O(8)	2.14(1)
Mo(4)-O(9)	1.77(1)	Mo(5)-O(17)	1.78(1)	M(1)-O(16)	2.14(1)
Mo(4)-O(14)	1.80(1)	Mo(5)-O(15)	1.79(1)	M(1)-O(5)	2.17(1)
$\langle Mo(4)-O \rangle$	1.76	$\langle Mo(4)-O \rangle$	1.77	M(1)-O(1)	2.17(1)
				M(1)-O(15)	2.22(1)
				$\langle M(1)-O \rangle$	2.16

M(2)-октаэдр		M(3)-октаэдр		Na(4)-октаэдр	
M(2)-O(9)	2.13(1)	M(3)-O(17)	2.11(1)	Na(4)-O(2)	2.36(1)
M(2)-O(14)	2.14(1)	M(3)-O(15)	2.14(1)	Na(4)-O(3)	2.38(1)
M(2)-O(4)	2.15(1)	M(3)-O(6)	2.15(1)	Na(4)-O(11)	2.45(1)
M(2)-O(18)	2.16(1)	M(3)-O(7)	2.15(1)	Na(4)-O(13)	2.46(1)
M(2)-O(2)	2.18(1)	M(3)-O(3)	2.17(1)	Na(4)-O(18)	2.46(1)
M(2)-O(14)	2.22(1)	M(3)-O(10)	2.21(1)	Na(4)-O(17)	2.47(1)
$\langle M(2)-O \rangle$	2.16	$\langle M(3)-O \rangle$	2.16	$\langle Na(4)-O \rangle$	2.43

Na(5)-октаэдр		Na(6)-октаэдр		Na(7)-октаэдр	
Na(5)-O(1)	2.37(1) × 2	Na(6)-O(12)	2.48(1) × 2	Na(7)-O(13)	2.49(1)
Na(5)-O(16)	2.45(1) × 2	Na(6)-O(6)	2.52(1) × 2	Na(7)-O(11)	2.50(1)
Na(5)-O(12)	2.47(1) × 2	Na(6)-O(12')	2.64(1) × 2	Na(7)-O(5)	2.52(1)
$\langle Na(5)-O \rangle$	2.43(1)	$\langle Na(6)-O \rangle$	2.55	Na(7)-O(4)	2.54(1)
				Na(7)-O(13')	2.65(1)
				Na(7)-O(11')	2.66(1)
				$\langle Na(7)-O \rangle$	2.56

(Cs, Na)(1)-полиэдр		(Cs, Na)(2)-полиэдр	
A(1)-O(8)	2.72(1) × 2	A(2)-O(7)	2.71(1)
A(1)-O(8')	2.83(1) × 2	A(2)-O(9)	2.71(1)
A(1)-O(1)	3.11(1) × 2	A(2)-O(7')	2.83(1)
A(1)-O(16)	3.15(1) × 2	A(2)-O(9')	2.84(1)
A(1)-O(1')	3.61(1) × 2	A(2)-O(3)	3.10(1)
A(1)-O(10)	3.64(1) × 2	A(2)-O(2)	3.11(1)
$\langle A(1)-O \rangle$	3.18	A(2)-O(18)	3.14(1)
		A(2)-O(17)	3.18(1)
		A(2)-O(2')	3.60(1)
		A(2)-O(3')	3.61(1)
		A(2)-O(14)	3.63(1)
		A(2)-O(15)	3.63(1)
		$\langle A(2)-O \rangle$	3.17

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Cs₃Na(MoO₄)₂**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(экв)*</i>
Cs(1)	1	0	0	0.5000	0.029(1)
Cs(2)	1	0.3333	0.6667	0.8271(1)	0.022(1)
Mo	1	0.3333	0.6667	0.2648(1)	0.018(1)
Na	1	0	0	0	0.027(1)
O(1)	1	0.1824(2)	0.8176(2)	0.1901(3)	0.030(1)
O(2)	1	0.3333	0.6667	0.4753(6)	0.060(2)

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

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Cs₃Na(MoO₄)₂

	Mo-тетраэдр		Na-октаэдр
Mo-O(2)	1.730(5)	Na-O(1)	2.542(2) × 6
Mo-O(1)	1.769(2) × 3		
<Mo-O>	1.759		
	Cs(1)-полиэдр		Cs(2)-полиэдр
Cs(1)-O(1)	3.242(2) × 6	Cs(2)-O(2)	2.892(5)
Cs(1)-O(2)	3.6696(3) × 6	Cs(2)-O(1)	3.1809(2) × 6
<C(1) _s -O>	3.456	Cs(2)-O(1')	3.415(2) × 3
		<Cs(2)-O>	3.222

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Cs₆Zn₅(MoO₄)₈**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(экв)*</i>
Cs(1)	0.19(4)	0.875	0	0.25	0.06(1)
Cs(2)	0.81(4)	0.868(1)	0.0068(8)	0.228(1)	0.035(2)
Mo	1	0.39896(2)	0.39896(2)	0.39896(2)	0.0212(1)
Zn	0.83333	0.375	0	0.25	0.0212(2)
O(1)	1	0.3376(2)	0.5306(2)	0.4062(2)	0.0360(5)
O(2)	1	0.3179(2)	0.3179(2)	0.3179(2)	0.0319(8)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Cs₆Zn₅(MoO₄)₈

Мо-тетраэдр		Zn-тетраэдр		Cs(1)-полиэдр	
Mo-O(2)	1.712(3)	Zn-O(1)	1.953(2) × 4	Cs(1)-O(1)	3.255(2) × 4
Mo-O(1)	1.782(2) × 3			Cs(1)-O(2)	3.3562(6) × 4
<Mo-O>	1.766			Cs(1)-O(1')	3.367(2) × 4
				<Cs(1)-O>	3.326
Cs(2)-полиэдр					
Cs(2)-O(1_35)	3.02(2)				
Cs(2)-O(1_52)	3.14(1)				
Cs(2)-O(1_43)	3.22(1)				
Cs(2)-O(2_36)	3.232(5)				
Cs(2)-O(2_35)	3.30(1)				
Cs(2)-O(2_1)	3.32(1)				
Cs(2)-O(1_49)	3.32(1)				
Cs(2)-O(1_50)	3.36(2)				
Cs(2)-O(1_1)	3.361(6)				
Cs(2)-O(1_44)	3.55(1)				
Cs(2)-O(1_51)	3.59(1)				
Cs(2)-O(1_38)	3.62(2)				
<Cs(2)-O>	3.34				

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Cs₃NaZn₂(MoO₄)₄**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(экв)*</i>
Cs(1)	0.35(2)	0.875	0	0.25	0.027(2)
Cs(2)	0.65(2)	0.871(1)	0.0001(1)	0.237(2)	0.048(2)
Mo	1	0.39799(2)	0.39799(2)	0.39799(2)	0.02497(8)
Zn	0.66667	0.375	0	0.25	0.0223(1)
Na	0.33333	0.375	0	0.25	0.0223(1)
O(1)	1	0.3377(2)	0.5294(2)	0.4040(2)	0.0400(4)
O(2)	1	0.3174(1)	0.3174(1)	0.3174(1)	0.0376(7)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Cs₃NaZn₂(MoO₄)₄

Мо-тетраэдр		(Zn, Na)-тетраэдр		Cs(1)-полиэдр	
Mo-O(2)	1.719(3)	(Zn, Na)-O(1)	1.987(2) × 4	Cs(1)-O(1)	3.254(2) × 4
Mo-O(1)	1.782(2) × 3			Cs(1)-O(2)	3.3700(5) × 4
<Mo-O>	1.766			Cs(1)-O(1')	3.390(2) × 4
				<C(1) _s -O>	3.338

Cs(2)-полиэдр

Cs(2)-O(1_48)	3.13(2)
Cs(2)-O(1_56)	3.28(2)
Cs(2)-O(1_61)	3.28(2)
Cs(2)-O(1_63)	3.29(2)
Cs(2)-O(2_50)	3.29(3)
Cs(2)-O(1_60)	3.30(1)
Cs(2)-O(2_48)	3.32(1)
Cs(2)-O(1_1)	3.32(3)
Cs(2)-O(2_1)	3.38(2)
Cs(2)-O(1_62)	3.49(3)
Cs(2)-O(2_52)	3.51(2)
Cs(2)-O(1_57)	3.52(2)
<Cs(2)-O>	3.34

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Cs₂Mn₂(MoO₄)₃**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(экв)*</i>
Cs(1)	1	0.67882(1)	0.32118(1)	0.82118(1)	0.02153(6)
Cs(2)	1	0.45580(2)	0.54420(2)	0.04420(2)	0.03217(8)
Mo	1	0.79837(2)	0.62341(2)	0.97552(2)	0.01142(4)
Mn(1)	1	0.33679(3)	0.16321(3)	0.83679(3)	0.0120(1)
Mn(2)	1	0.88895(3)	0.11105(3)	0.61105(3)	0.0130(1)
O(1)	1	0.7502(2)	0.6021(2)	0.8254(2)	0.0277(5)
O(2)	1	0.7097(2)	0.7333(2)	0.0486(2)	0.0322(5)
O(3)	1	0.95045(2)	0.6704(2)	0.9838(2)	0.0295(5)
O(4)	1	0.7747(2)	0.4865(2)	0.0527(2)	0.0320(5)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Cs₂Mn₂(MoO₄)₃

Mo-тетраэдр		Mn(1)-октаэдр		Mn(2)-октаэдр	
Mo-O(4)	1.754(2)	Mn(1)-O(1)	2.140(2) × 3	Mn(2)-O(2)	2.147(2) × 3
Mo-O(2)	1.754(2)	Mn(1)-O(4)	2.165(2) × 3	Mn(2)-O(3)	2.160(2) × 3
Mo-O(1)	1.755(2)	<Mn(1)-O>	2.153	<Mn(2)-O>	2.154
Mo-O(3)	1.759(2)				
<Mo-O>	1.756				
Cs(1)-полиэдр		Cs(2)-полиэдр			
Cs(1)-O(1)	3.199(2) × 3	Cs(2)-O(3)	3.165(2) × 3		
Cs(1)-O(2)	3.305(3) × 3	Cs(2)-O(2)	3.495(3) × 3		
Cs(1)-O(4)	3.313(3) × 3	Cs(2)-O(4)	3.578(3) × 3		
Cs(1)-O(4')	3.681(3) × 3	Cs(2)-O(2')	3.801(3) × 3		
<Cs(1)-O>	3.375	<Cs(2)-O>	3.510		

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Cs₂Co₂(MoO₄)₃**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(экв)*</i>
Cs(1)	1	0.82085(1)	0.32085(1)	0.17915(1)	0.01658(6)
Cs(2)	1	0.54190(2)	0.95810(2)	0.04190(2)	0.02500(7)
Mo	1	0.47402(2)	0.30164(2)	0.12360(2)	0.00772(4)
Co(1)	1	0.61249(3)	0.11249(3)	0.38751(3)	0.0087(1)
Co(2)	1	0.16267(3)	0.16267(3)	0.16267(3)	0.0082(1)
O(1)	1	0.3207(2)	0.2527(2)	0.1037(2)	0.0177(4)
O(2)	1	0.5532(2)	0.2755(2)	0.9840(2)	0.0196(4)
O(3)	1	0.4841(2)	0.4569(2)	0.1707(2)	0.0189(4)
O(4)	1	0.5486(2)	0.2128(2)	0.2368(2)	0.0202(4)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Cs₂Co₂(MoO₄)₃

Mo-тетраэдр		Co(1)-октаэдр		Co(2)-октаэдр	
Mo-O(4)	1.759(2)	Co(1)-O(4)	2.083(2) × 3	Co(2)-O(1)	2.075(2) × 3
Mo-O(1)	1.759(2)	Co(1)-O(3)	2.085(2) × 3	Co(2)-O(2)	2.096(2) × 3
Mo-O(3)	1.764(2)	<Co(1)-O>	2.084	<Co(2)-O>	2.086
Mo-O(2)	1.764(2)				
<Mo-O>	1.762				
Cs(1)-полиэдр		Cs(2)-полиэдр			
Cs(1)-O(1)	3.171(2) × 3	Cs(2)-O(3)	3.132(2) × 3		
Cs(1)-O(4)	3.239(3) × 3	Cs(2)-O(4)	3.481(3) × 3		
Cs(1)-O(2)	3.253(3) × 3	Cs(2)-O(2)	3.504(3) × 3		
Cs(1)-O(2')	3.628(3) × 3	Cs(2)-O(4')	3.717(3) × 3		
<Cs(1)-O>	3.323	<Cs(2)-O>	3.456		

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$**

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U(\text{экв})^*$
Mo(1)	1	0	0.78551(2)	0.25	0.01816(6)
Mo(2)	1	0.23198(1)	0.60857(1)	0.12388(2)	0.01774(5)
Co(1)	0.660(1)	0.28801(3)	0.83920(3)	0.37723(5)	0.01540(9)
Na(1)	0.340(1)	0.28801(3)	0.83920(3)	0.37723(5)	0.01540(9)
Na(2)	0.962(5)	0	0	0	0.0359(5)
Na(3)	1	0	0.2339(1)	0.25	0.0236(2)
Na(4)	0.719(5)	0	0.5044(3)	0.25	0.067(1)
O(1)	1	0.1085(2)	0.8678(1)	0.2508(3)	0.0378(4)
O(2)	1	0.0415(1)	0.7174(2)	0.4723(2)	0.0242(3)
O(3)	1	0.3765(1)	0.5861(1)	0.1827(3)	0.0285(3)
O(4)	1	0.1719(1)	0.6703(1)	0.8892(2)	0.0273(3)
O(5)	1	0.1606(2)	0.4942(2)	0.1030(3)	0.0408(5)
O(6)	1	0.2192(2)	0.6806(2)	0.3247(2)	0.0310(4)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta) / 3\sin^2\beta.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		(Co, Na)-октаэдр	
Mo(1)-O(1)	1.763(2) × 2	Mo(2)-O(5)	1.740(2)	(Co, Na)-O(5)	2.129(2)
Mo(1)-O(2)	1.771(2) × 2	Mo(2)-O(6)	1.763(2)	(Co, Na)-O(1)	2.137(2)
$\langle \text{Mo}(1)\text{-O} \rangle$	1.767	Mo(2)-O(6')	1.765(2)	(Co, Na)-O(4)	2.145(2)
		Mo(2)-O(6'')	1.787(2)	(Co, Na)-O(6)	2.176(2)
		$\langle \text{Mo}(2)\text{-O} \rangle$	1.764	(Co, Na)-O(5')	2.178(2)
				(Co, Na)-O(6')	2.286(2)
				$\langle \text{Co, Na} \rangle\text{-O} \rangle$	2.175
Na(2)-полиэдр		Na(3)-октаэдр		Na(4)-полиэдр	
Na(2)-O(3)	2.498(2) × 2	Na(3)-O(2)	2.345(2) × 2	Na(4)-O(5)	2.569(2) × 2
Na(2)-O(1)	2.531(2) × 2	Na(3)-O(4)	2.398(2) × 2	Na(4)-O(5')	2.615(2) × 2
Na(2)-O(3')	2.648(2) × 2	Na(3)-O(3)	2.465(2) × 2	Na(4)-O(4)	3.104(4) × 2
Na(2)-O(1')	3.107(2) × 2	$\langle \text{Na}(3)\text{-O} \rangle$	2.403	Na(4)-O(2)	3.163(4) × 2
$\langle \text{Na}(2)\text{-O} \rangle$	2.712			$\langle \text{Na}(4)\text{-O} \rangle$	2.863

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$**

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U(\text{ЭКВ})^*$
Cs(1)	0.5	0.5000	-0.0044(3)	1.2500	0.0301(1)
Mo(1)	1	0.2539(1)	0.1115(1)	0.8663(1)	0.01735(5)
Mo(2)	1	0	0.2152(1)	1.2500	0.01614(6)
Mn(1)	0.75	0.2197(1)	0.3396(1)	0.6277(1)	0.01617(7)
Na(1)	0.25	0.2197(1)	0.3396(1)	0.6277(1)	0.01617(7)
Na(2)	1	0	0.2426(1)	1.7500	0.0273(3)
Na(3)	1	0	0	0.5000	0.0621(6)
O(1)	1	0.2747(1)	0.1805(1)	0.6729(2)	0.0261(3)
O(2)	1	0.3207(1)	0.1682(1)	1.1040(2)	0.0259(3)
O(3)	1	0.1150(1)	0.977(1)	0.8051(3)	0.0317(4)
O(4)	1	0.3093(1)	-0.0053(1)	0.8764(3)	0.0318(4)
O(5)	1	0.471(1)	0.2885(1)	1.4706(2)	0.0225(3)
O(6)	1	0.1017(1)	0.1357(1)	1.2411(3)	0.0337(4)

$$*U(\text{ЭКВ}) = (U_{11} + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta) / 3\sin^2\beta.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{2.52}\text{Cs}_{0.50}\text{Mn}_{1.49}(\text{MoO}_4)_3$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		(Mn, Na)-октаэдр	
Mo(1)-O(3)	1.745(2)	Mo(2)-O(5)	1.761(1) × 2	(Mn, Na)-O(4)	2.157(2)
Mo(1)-O(4)	1.751(2)	Mo(2)-O(6)	1.771(1) × 2	(Mn, Na)-O(2)	2.192(2)
Mo(1)-O(2)	1.768(2)	<Mo(1)-O>	1.766	(Mn, Na)-O(1)	2.203(2)
Mo(1)-O(1)	1.786(2)			(Mn, Na)-O(6)	2.228(2)
<Mo(1)-O>	1.763			(Mn, Na)-O(5)	2.252(2)
				(Mn, Na)-O(1')	2.282(2)
				<(Mn, Na)-O>	2.219
Na(2)-октаэдр		Na(3)-октаэдр		Cs-полиэдр	
Na(2)-O(5)	2.404(2) × 2	Na(3)-O(3)	2.518(2) × 2	Cs-O(4)	2.898(2) × 2
Na(2)-O(3)	2.446(2) × 2	Na(3)-O(6)	2.544(2) × 2	Cs-O(4')	3.021(2) × 2
Na(2)-O(2)	2.529(2) × 2	Na(3)-O(3')	2.787(2) × 2	Cs-O(5)	3.188(2) × 2
<Na(2)-O>	2.460	<Na(3)-O>	2.616	Cs-O(2)	3.238(2) × 2
				<Cs-O>	3.086

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Na_{3.21}Cs_{0.37}Co_{1.21}(MoO₄)₃**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> (экв)*
Cs	0.371(2)	0	0.50162(11)	0.25	0.0506(6)
Na	0.418(3)	0	0.50162(11)	0.25	0.0506(6)
Mo(1)	1	0.0000	0.78260(5)	0.2500	0.02292(19)
Mo(2)	1	0.24144(6)	0.60942(4)	0.13008(8)	0.0339(2)
Na(1)	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0513(12)
Na(2)	1	0.0000	0.2375(3)	0.2500	0.0392(10)
Co(1)	0.6051(14)	0.28079(9)	0.83778(7)	0.37188(15)	0.0185(2)
Na(3)	0.3949(14)	0.28079(9)	0.83778(7)	0.37188(15)	0.0185(2)
O(1)	1	0.1032(5)	0.8636(4)	0.2421(8)	0.0445(13)
O(2)	1	0.0452(4)	0.7084(3)	0.4712(7)	0.0322(10)
O(3)	1	0.3816(5)	0.5910(4)	0.1889(8)	0.0478(14)
O(4)	1	0.1783(8)	0.4940(4)	0.1139(10)	0.078(2)
O(5)	1	0.1772(4)	0.6689(3)	-0.1057(7)	0.0365(11)
O(6)	1	0.2252(4)	0.6788(4)	0.3291(7)	0.0358(11)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta) / 3\sin^2\beta.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Na_{3.21}Cs_{0.37}Co_{1.21}(MoO₄)₃

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		(Co, Na)-октаэдр	
Mo(1)-O(1)	1.758(5) × 2	Mo(2)-O(3)	1.737(6)	(Co, Na)-O(5)	2.167(5)
Mo(1)-O(2)	1.770(4) × 2	Mo(2)-O(4)	1.752(6)	(Co, Na)-O(6)	2.172(4)
<Mo(1)-O>	1.764	Mo(2)-O(5)	1.761(5)	(Co, Na)-O(4)	2.175(7)
		Mo(2)-O(6)	1.780(5)	(Co, Na)-O(1)	2.179(6)
		<Mo(1)-O>	1.758	(Co, Na)-O(2)	2.213(5)
				(Co, Na)-O(6')	2.257(5)
				<(Co, Na)-O>	2.194
Na(1)-октаэдр		Na(2)-октаэдр		(Cs, Na)-полиэдр	
Na(1)-O(3)	2.494(5) × 2	Na(2)-O(2)	2.392(5) × 2	(Cs,Na)-O(4)	2.752(8) × 2
Na(1)-O(1)	2.538(5) × 2	Na(2)-O(3)	2.454(7) × 2	(Cs,Na)-O(4')	2.849(8) × 2
Na(1)-O(3')	2.705(5) × 2	Na(2)-O(5)	2.497(6) × 2	(Cs,Na)-O(5)	3.156(5) × 2
<Na(1)-O>	2.579	<Na(3)-O>	2.448	(Cs,Na)-O(2)	3.157(5) × 2
				<Cs-O>	2.979

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Na_{3.95}Cs_{0.03}Mg_{1.01}(MoO₄)₃**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> (экв)*
Cs	0.033(1)	0.5000	0.5062(2)	0.25	0.070(1)
Na	0.958(1)	0.5000	0.5062(2)	0.25	0.070(1)
Mo(1)	1	0.5000	0.21290(2)	0.25000	0.0.223(1)
Mo(2)	1	0.72896(2)	0.39125(2)	0.12286(3)	0.02054(9)
Na(1)	1	0.5000	0.23008(13)	0.5000	0.0227(4)
Na(2)	1	1.0000	0.5000	0.5000	0.0415(5)
Mg(1)	0.5055(14)	0.21177(8)	0.15901(7)	0.12464(14)	0.0158(2)
Na(3)	0.4945(14)	0.21177(8)	0.15901(7)	0.12464(14)	0.0158(2)
O(1)	1	0.6692(2)	0.3210(2)	-0.1094(3)	0.0312(5)
O(2)	1	0.8733(2)	0.4152(2)	0.1810(4)	0.0301(5)
O(3)	1	0.7177(2)	0.3208(2)	0.3221(4)	0.0386(6)
O(4)	1	0.6518(2)	0.5029(2)	0.0987(4)	0.0412(6)
O(5)	1	0.4597(2)	0.2859(2)	0.0307(3)	0.0291(5)
O(6)	1	0.6082(3)	0.1313(2)	0.2504(5)	0.0453(7)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta) / 3\sin^2\beta.$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Na_{3.95}Cs_{0.03}Mg_{1.01}(MoO₄)₃

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		(Mg, Na)-октаэдр	
Mo(1)-O(6)	1.763(3) × 2	Mo(2)-O(2)	1.745(2)	(Mg, Na)-O(6)	2.142(3)
Mo(1)-O(5)	1.763(2) × 2	Mo(2)-O(1)	1.755(2)	(Mg, Na)-O(5)	2.163(3)
<Mo(1)-O>	1.763	Mo(2)-O(3)	1.769(3)	(Mg, Na)-O(1)	2.173(3)
		Mo(2)-O(4)	1.778(3)	(Mg, Na)-O(3)	2.214(3)
		<Mo(2)-O>	1.762	(Mg, Na)-O(4)	2.238(3)
				(Mg, Na)-O(3')	2.350(3)
				<(Mg, Na)-O>	2.214
Na(1)-октаэдр		Na(2)-октаэдр		(Cs, Na)-полиэдр	
Na(1)-O(5)	2.379(2) × 2	Na(3)-O(2)	2.519(2) × 2	Cs-O(4)	2.509(3) × 2
Na(1)-O(1)	2.411(3) × 2	Na(3)-O(6)	2.533(3) × 2	Cs-O(4')	2.542(3) × 2
Na(1)-O(2)	2.473(3) × 2	Na(3)-O(2')	2.676(3) × 2	Cs-O(5)	3.117(4) × 2
<Na(1)-O>	2.421	<Na(3)-O>	2.576	Cs-O(2)	3.180(4) × 2
				<Cs-O>	2.837

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$**

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U(\text{эКВ})^*$
Mo(1)	1	0.38298(3)	-0.09383(3)	0.66632(2)	0.01156(7)
Mo(2)	1	0.28553(3)	0.33562(3)	0.74005(2)	0.01222(7)
Mo(3)	1	0.09511(3)	0.25888(3)	0.13018(2)	0.01489(8)
Mg(1)	1	0.5414(1)	0.1993(1)	0.0169(1)	0.0128(2)
Mg(2)	1	0.1234(1)	0.0444(1)	0.3960(1)	0.0136(2)
Mg(2)	0.245(3)	0.2132(2)	-0.2910(2)	0.1971(1)	0.0239(3)
Na(3)	0.755(3)	0.2132(2)	-0.2910(2)	0.1971(1)	0.0239(3)
Na(1)	0.5	0.471(2)	0.495(3)	0.483(2)	0.033(2)
Na(2)	0.255(3)	0.034(1)	-0.5439(9)	0.4443(8)	0.052(2)
O(1)	1	0.3221(4)	-0.31001(3)	0.5769(2)	0.0264(5)
O(2)	1	0.4196(3)	-0.0578(2)	0.8524(2)	0.0139(3)
O(3)	1	0.1712(3)	-0.0307(3)	0.5790(2)	0.0155(4)
O(4)	1	0.6209(3)	0.0092(3)	0.6487(2)	0.0198(4)
O(5)	1	0.0350(3)	0.2230(3)	0.7342(2)	0.0201(4)
O(6)	1	0.3345(3)	0.5531(3)	0.8277(2)	0.0237(4)
O(7)	1	0.4806(3)	0.2688(3)	0.8383(2)	0.0198(4)
O(8)	1	0.2824(3)	0.2948(3)	0.5599(2)	0.0191(4)
O(9)	1	-0.1531(3)	0.2352(3)	0.0072(2)	0.0216(4)
O(10)	1	0.2509(3)	0.1945(3)	0.0366(3)	0.0320(5)
O(11)	1	0.0663(4)	0.1496(4)	0.2478(3)	0.0363(6)
O(12)	1	0.2292(5)	0.4734(4)	0.2401(3)	0.0554(9)

$$*U(\text{эКВ}) = (U_{11} \sin^2\alpha + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} \sin^2\gamma + 2U_{12} \sin\alpha \sin\beta \cos\gamma + 2U_{13} \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma + 2U_{23} \cos\alpha \sin\beta \sin\gamma) / [3(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)]$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		Mo(3)-тетраэдр	
Mo(1)-O(1)	1.715(2)	Mo(2)-O(6)	1.735(2)	Mo(3)-O(12)	1.735(3)
Mo(1)-O(4)	1.768(2)	Mo(2)-O(5)	1.764(2)	Mo(3)-O(10)	1.739(2)
Mo(1)-O(2)	1.781(2)	Mo(2)-O(8)	1.771(2)	Mo(3)-O(11)	1.756(2)
Mo(1)-O(3)	1.803(2)	Mo(2)-O(7)	1.787(2)	Mo(3)-O(9)	1.784(2)
$\langle \text{Mo}(1)-\text{O} \rangle$	1.767	$\langle \text{Mo}(2)-\text{O} \rangle$	1.764	$\langle \text{Mo}(3)-\text{O} \rangle$	1.754
Mg(1)-октаэдр		Mg(2)-октаэдр		(Na, Mg)-тригональная бипирамида	
Mg(1)-O(10)	2.053(2)	Mg(2)-O(11)	1.989(2)	Mg(3)-O(5)	2.163(2)
Mg(1)-O(7)	2.063(2)	Mg(2)-O(4)	2.066(2)	Mg(3)-O(12)	2.224(4)
Mg(1)-O(2)	2.069(2)	Mg(2)-O(3)	2.112(2)	Mg(3)-O(7)	2.226(2)
Mg(1)-O(6)	2.075(2)	Mg(2)-O(8)	2.130(2)	Mg(3)-O(9)	2.243(2)
Mg(1)-O(9)	2.108(2)	Mg(2)-O(3')	2.132(2)	Mg(3)-O(4)	2.295(2)
Mg(1)-O(2')	2.168(2)	Mg(2)-O(5)	2.143(2)	$\langle \text{Mg}(3)-\text{O} \rangle$	2.230
$\langle \text{Mg}(1)-\text{O} \rangle$	2.089	$\langle \text{Mg}(2)-\text{O} \rangle$	2.094		

Na(1)-октаэдр		Na(2)-полиэдр	
Na(1)-O(1)	2.29(2)	Na(2)-O(1)	2.250(6)
Na(1)-O(8)	2.37(2)	Na(2)-O(1')	2.425(7)
Na(1)-O(8')	2.41(2)	Na(2)-O(8)	2.715(8)
Na(1)-O(1')	2.44(2)	Na(2)-O(12)	2.795(8)
Na(1)-O(12)	2.55(1)	Na(2)-O(11)	2.919(8)
Na(1)-O(12')	2.96(1)	<Na(2)-O>	2.621
<Na(1)-O>	2.50		

Т а б л и ц а 64

**Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов
в структуре Na_{1.66}Mn_{2.17}(MoO₄)₃**

Атом	Заселенность	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(экв)*</i>
Mo(1)	1	0.38607(3)	-0.09288(3)	0.66617(2)	0.01181(6)
Mo(2)	1	0.28404(3)	0.33823(3)	0.73607(2)	0.01213(7)
Mo(3)	1	0.09703(3)	0.26129(3)	0.013033(2)	0.01490(7)
Mn(1)	1	0.54363(6)	0.20449(5)	0.01853(1)	0.01330(9)
Mn(2)	1	0.12269(6)	0.04422(5)	0.39240(4)	0.01335(9)
Mn(2)	0.171(2)	0.2117(1)	-0.2945(1)	0.1995(1)	0.0224(3)
Na(3)	0.829(2)	0.2117(1)	-0.2945(1)	0.1995(1)	0.0224(3)
Na(1)	0.5	0.483(6)	0.496(4)	0.483(2)	0.0354(2)
Na(2)	0.329(3)	0.0331(8)	-0.5419(6)	0.4413(5)	0.048(1)
O(1)	1	0.3266(4)	-0.3050(3)	0.5782(2)	0.0290(5)
O(2)	1	0.4218(3)	-0.0555(2)	0.8496(2)	0.0160(4)
O(3)	1	0.1774(3)	-0.0293(2)	0.5815(2)	0.0160(4)
O(4)	1	0.6483(3)	0.0120(3)	0.6508(2)	0.0198(4)
O(5)	1	0.0388(3)	0.2267(2)	0.7302(2)	0.0187(4)
O(6)	1	0.3253(4)	0.5501(3)	0.8183(2)	0.0275(5)
O(7)	1	0.4798(3)	0.2779(3)	0.8359(2)	0.0214(4)
O(8)	1	0.2793(3)	0.2986(2)	0.5582(2)	0.0200(4)
O(9)	1	-0.1448(3)	0.2452(3)	0.0091(2)	0.0236(4)
O(10)	1	0.2520(3)	0.1884(3)	0.0350(2)	0.0249(4)
O(11)	1	0.0601(4)	0.1468(3)	0.2388(3)	0.0390(6)
O(12)	1	0.2321(5)	0.4688(3)	0.2467(3)	0.0477(7)

$$*U(\text{экв}) = (U_{11} \sin^2\alpha + U_{22} \sin^2\beta + U_{33} \sin^2\gamma + 2U_{12} \sin\alpha \sin\beta \cos\gamma + 2U_{13} \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma + 2U_{23} \cos\alpha \sin\beta \sin\gamma) / [3(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)]$$

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		Mo(3)-тетраэдр	
Mo(1)-O(1)	1.723(2)	Mo(2)-O(6)	1.735(2)	Mo(3)-O(12)	1.744(2)
Mo(1)-O(4)	1.764(2)	Mo(2)-O(5)	1.764(2)	Mo(3)-O(10)	1.740(2)
Mo(1)-O(2)	1.781(2)	Mo(2)-O(8)	1.776(2)	Mo(3)-O(11)	1.747(2)
Mo(1)-O(3)	1.798(2)	Mo(2)-O(7)	1.778(2)	Mo(3)-O(9)	1.779(2)
$\langle \text{Mo}(1)\text{-O} \rangle$	1.767	$\langle \text{Mo}(2)\text{-O} \rangle$	1.763	$\langle \text{Mo}(3)\text{-O} \rangle$	1.753
Mn(1)-октаэдр		Mn(2)-октаэдр		(Na, Mn)-тригональная бипирамида	
Mn(1)-O(10)	2.115(2)	Mn(2)-O(11)	2.050(2)	Mn(3)-O(5)	2.231(2)
Mn(1)-O(7)	2.149(2)	Mn(2)-O(4)	2.132(2)	Mn(3)-O(12)	2.302(2)
Mn(1)-O(2)	2.160(2)	Mn(2)-O(3)	2.192(2)	Mn(3)-O(7)	2.289(2)
Mn(1)-O(6)	2.137(2)	Mn(2)-O(8)	2.206(2)	Mn(3)-O(9)	2.284(2)
Mn(1)-O(9)	2.186(2)	Mn(2)-O(3')	2.210(2)	Mn(3)-O(4)	2.343(2)
Mn(1)-O(2')	2.253(2)	Mn(2)-O(5)	2.206(2)	$\langle \text{Mn}(3)\text{-O} \rangle$	2.290
$\langle \text{Mn}(1)\text{-O} \rangle$	2.167	$\langle \text{Mn}(2)\text{-O} \rangle$	2.166		
Na(1)-октаэдр		Na(2)-полиэдр			
Na(1)-O(1)	2.40(3)	Na(2)-O(1)	2.330(5)		
Na(1)-O(8)	2.39(3)	Na(2)-O(1')	2.517(5)		
Na(1)-O(8')	2.44(3)	Na(2)-O(8)	2.729(6)		
Na(1)-O(1')	2.44(3)	Na(2)-O(12)	2.774(6)		
Na(1)-O(12)	2.53(2)	Na(2)-O(11)	3.031(6)		
Na(1)-O(12')	2.88(2)	$\langle \text{Na}(2)\text{-O} \rangle$	2.676		
$\langle \text{Na}(1)\text{-O} \rangle$	2.51				