

УДК 546.776'35'34'442':548.73

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ )  
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$** © 2011 И.А. Гудкова<sup>1</sup>, З.А. Солодовникова<sup>1</sup>, С.Ф. Солодовников<sup>1,2\*</sup>, Е.С. Золотова<sup>1</sup>,  
Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 29 декабря 2010 г.

Проведена субсолидусная триангуляция систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$ ), наиболее подробно исследованы разрезы  $\text{RbLiMoO}_4\text{—Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Pb, Ba}$ ), на которых найдены твердые растворы на основе  $\text{Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$  протяженностью 11 мол.%. Тройные молибдаты в системах не образуются, что подтверждено и с помощью спонтанной раствор-расплавной кристаллизации. Получены кристаллы и расшифрована кристаллическая структура  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 20,9724(15)$ ,  $b = 12,1261(8)$ ,  $c = 16,1171(10)$  Å,  $\beta = 115,728(13)^\circ$ , пр. гр.  $C2/m$ ,  $R = 0,0695$ ,  $Z = 16$ ), которая является моноклинной сверхструктурой пальмиерита и обладает наибольшим объемом ячейки и наиболее сложной структурой среди свинецсодержащих пальмиеритов. Один из  $\text{MoO}_6$ -тетраэдров ориентационно разупорядочен по двум положениям, атомы свинца смещены из центров своих координационных полиэдров к одной из их граней и имеют КЧ 6—8, для катионов рубидия КЧ 10—12.

**Ключевые слова:** литий, рубидий, щелочно-земельные металлы, свинец, двойные молибдаты, фазовые соотношения, твердые растворы, кристаллическая структура, пальмиерит.

**ВВЕДЕНИЕ**

Среди многочисленных молибдатов поливалентных металлов важное место занимают двойные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов [ 1, 2 ], из которых  $\text{A}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $A = \text{K, Rb}$ ) и  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) обладают сегнетоэластическими свойствами [ 2—4 ]. По данным [ 3 ] двойные молибдаты  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) ниже 180, 223 и 353 °С соответственно претерпевают дисторсионные фазовые переходы II рода из тригональной формы типа пальмиерита  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  [ 5 ] в моноклинные модификации, из которых изучено строение только  $\alpha\text{-K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  [ 6 ]. Тройные молибдаты, содержащие щелочно-земельные элементы и свинец, пока не известны.

Задачей настоящей работы являлось изучение фазообразования и строения соединений в тройных системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ ). По литературным данным, в ограняющих двойных системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ ) и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr}$ ) соединения не образуются [ 1 ], а в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4$  существует двойной молибдат  $\text{RbLiMoO}_4$  [ 7 ]. В системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$  ( $M = \text{Ba, Pb}$ ) образуются двойные молибдаты  $\text{Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$  [ 2, 8, 9 ], структуры которых не определены. В связи с этим основными для исследования являлись тройные системы с барием и свинцом.

\* E-mail: solod@niic.nsc.ru

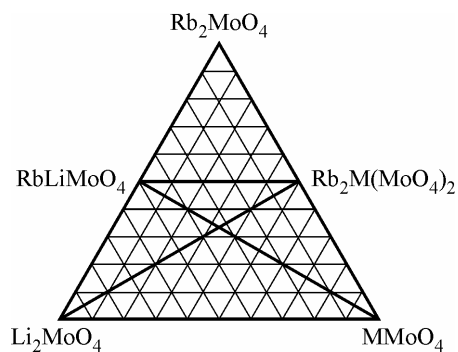


Рис. 1. Исследованные разрезы систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ba, Pb}$ )

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные простые и двойные молибдаты получали методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов или карбонатов. Для изучения фазообразования и проведения триангуляции систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ba, Pb}$ ) исследовали их двойные разрезы (рис. 1) с шагом 2—12,5 мол.%, достижение равновесия контролировали с помощью РФА. Образцы отжигали не менее 200 ч при 400—500 °С ( $M = \text{Ba, Pb}$ ) или 500—700 °С ( $M = \text{Ca, Sr}$ ). В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Sr, Ca}$ ) изучали только разрезы  $\text{RbLiMoO}_4\text{—MМоO}_4$ , а также точки внутри образующихся треугольников.

Возможность образования тройных молибдатов при более высоких температурах проверяли с помощью метода спонтанной раствор-расплавной кристаллизации, в качестве растворителей использовали соответствующие щелочные димолибдаты. Температуры гомогенизации растворов-расплавов составляли 500—600 °С, скорость охлаждения 3—5 град./ч. Кристаллы  $\text{Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Ba, Pb}$ ), пригодные для РСА, получены из расплава спеченных однофазных образцов, температура гомогенизации расплавов 1000—1100 °С.

Полученные образцы изучены методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град./мин).

Параметры элементарных ячеек и интенсивности дифракционных отражений для определения структуры рубидий-свинцового молибдата измерены на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD при комнатной температуре по стандартной методике ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\varphi$ -сканирование с шагом  $\Delta\varphi = 0,5^\circ$ ). Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнены с помощью комплекса программ SHELX97 [10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двойные системы, ограничивающие концентрационные треугольники изученных нами тройных систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$ ), ранее описаны в литературе [1, 2, 7—9] (см. выше), поэтому их исследования нами не проводились.

В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$ ) при взятых условиях синтеза тройные соединения не обнаружены. На фазовых диаграммах систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr}$ ) присутствует один квазибинарный разрез  $\text{RbLiMoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr}$ ), разбивающий системы на два вторичных треугольника (см. рис. 1). В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ba, Pb}$ ) кроме этих разрезов квазибинарными являются также разрезы  $\text{RbLiMoO}_4\text{—Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$ . На разрезах  $\text{RbLiMoO}_4\text{—Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{RbLiMoO}_4\text{—MМоO}_4$  найдены области гомогенности на основе  $\text{Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$ , а также молибдатов свинца и бария. Их протяженности по разрезам  $\text{RbLiMoO}_4\text{—Rb}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{RbLiMoO}_4\text{—BaMoO}_4$  составляют  $11 \pm 1$  мол.%, а по разрезу  $\text{RbLiMoO}_4\text{—PbMoO}_4$  —  $6 \pm 1$  мол.%. Таким образом, каждая из систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Rb}_2\text{MoO}_4\text{—MМоO}_4$  ( $M = \text{Ba, Pb}$ ) квазибинарными разрезами разбивается на три вторичных треугольника.

В поисковых опытах по раствор-расплавной кристаллизации продуктами кристаллизации были кристаллы известных простых и двойных молибдатов из ограничивающих систем, а также кристаллы соответствующих щелочных димолибдатов. Бесцветные гексагональные пластинчатые кристаллы  $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ , пригодные для РСА, получены кристаллизацией из собственного расплава.

Все полученные нами кристаллы были идентифицированы с помощью РФА, некоторые из них отсняты на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex. Параметры решетки, измеренные для

Данные рентгеноструктурного анализа  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$

Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$
Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{Å}; \beta$ , град.	20,9724(15), 12,1261(6), 16,1171(10); 115,728(2)
Объем ячейки, $\text{Å}^3 / Z$	3692,5(4) / 16
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	5,022
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	31,355
Размер кристалла, мм	0,12×0,10×0,07
Пределы углов отражения $\theta$ , град.	1,40—32,63
Пределы индексов Миллера $h, k, l$	$-25 \leq h \leq 31, -18 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 20$
Число снятых отражений	19168
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	7025 [ $R(\text{int}) = 0,0676$ ]
Число уточняемых параметров $p$	277
Коэффициент экстинкции	0,00024(2)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$	1,069
$R(F)$ и $wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0,0695 / 0,1856
$R(F)$ и $wR(F^2)$ для всех отражений	0,0982 / 0,2104
Экстремумы $\Delta\rho$ , е/Å <sup>3</sup>	7,029 / -11,041

$\text{Rb}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ , согласуются с литературными данными [ 10 ], а метрика ячейки для  $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  определена впервые, причем параметры и объем ячейки последнего были существенно больше по сравнению с данными определения структуры  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  [ 6 ].

Расшифровку структуры моноклинной формы  $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  проводили прямыми методами в рамках пр. гр.  $C2/m$ , которая была подтверждена при дальнейшем уточнении структуры. На заключительном этапе уточнения была введена поправка на двойникование (точнее, "тройникование") кристалла, полученные уточнением объемы компонентов тройника соотносятся как 0,721:0,177(3):0,102(4) при финальном  $R = 0,0695$ . Попытки построить полностью упорядоченные модели структуры при снижении симметрии до  $C2$  или  $Cm$  были безуспешными и приводили к нестабильному уточнению с резким увеличением  $R$ -фактора. Сводка финальных данных РСА приведена в табл. 1, координаты базисных атомов и эквивалентные параметры атомных смещений — в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3. Значения анизотропных температурных факторов можно получить у авторов.

Структура изученного нами кристалла моноклинной формы рубидий-свинцового молибдата является сверхструктурой пальмиерита, их элементарные ячейки связаны соотношениями:  $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_n + 4\mathbf{b}_n$ ,  $\mathbf{b} = -2\mathbf{a}_n$ ,  $\mathbf{c} = 2(-\mathbf{a}_n - 2\mathbf{b}_n + \mathbf{c}_n)/3$ . В то же время ячейка  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  имеет простую связь с ячейкой  $\alpha\text{-K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  [ 6 ]:  $\mathbf{a} = -2\mathbf{a}_{\text{KРb}}$ ,  $\mathbf{b} = 2\mathbf{c}_{\text{KРb}}$ ,  $\mathbf{c} = 2\mathbf{b}_{\text{KРb}}$ , т.е. объем ячейки увеличен в 8 раз по сравнению с калий-свинцовым молибдатом, что указывает на более сложный характер структуры рубидиевого соединения. С другой стороны, не исключен вариант изоструктурности обоих соединений, так как авторы [ 6 ] проводили расшифровку структуры  $\alpha\text{-K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  в рамках субъячейки.

В пальмиерите катионы калия и свинца расположены в позициях с симметрией  $3m$  и  $\bar{3}m$  пр. гр.  $R\bar{3}m$  с КЧ 10 и 6 + 6 соответственно, сульфат-ионы имеют симметрию  $3m$  [ 5 ]. С искажением структуры пальмиерита и увеличением ячейки симметрия положений базисных атомов снижается, а их число увеличивается, при этом может меняться и координация. В структуре  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  из 15 базисных атомов металла (3Pb, 6Mo, 6Rb) десять атомов расположены на

Позиционные и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре  $\alpha$ -Rb<sub>2</sub>Pb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}^*$
Pb(1)	0,24104(4)	0,5	0,22233(5)	0,01581(17)
Pb(2)	0,25820(5)	0	0,25088(7)	0,01938(19)
Pb(3)	0,50072(6)	-0,24428(6)	0,26442(9)	0,0398(3)
Rb(1)	0,64512(12)	0,5	0,43839(16)	0,0193(4)
Rb(2)	0,09907(14)	0,25282(12)	0,0504(2)	0,0309(5)
Rb(3)	0,14886(14)	0,5	-0,04873(16)	0,0209(4)
Rb(4)	0,65734(13)	0	0,46122(17)	0,0193(5)
Rb(5)	0,40098(12)	0,25556(12)	0,45587(15)	0,0230(4)
Rb(6)	0,34700(14)	0,5	0,03862(18)	0,0234(5)
Mo(1)	0,45312(11)	0	0,35637(12)	0,0131(3)
Mo(2)	0,44584(11)	0,5	0,34721(16)	0,0151(4)
Mo(3)	0,20042(9)	0,25722(10)	0,34878(12)	0,0146(3)
Mo(4)	0,30036(9)	0,25322(9)	0,14808(12)	0,0157(3)
Mo(5)	0,05106(11)	0,5	0,15211(16)	0,0160(4)
Mo(6)	0,54783(12)	0,5	0,14998(15)	0,0173(4)
O(1)	0,4101(13)	0	0,2373(14)	0,040(5)
O(2)	0,5071(8)	-0,1188(11)	0,3954(10)	0,029(3)
O(3)	0,3849(11)	0	0,3956(16)	0,027(4)
O(4)	0,4988(7)	0,6213(11)	0,3773(9)	0,025(3)
O(5)	0,3952(11)	0,5	0,4096(16)	0,030(5)
O(6)	0,3897(10)	0,5	0,2326(14)	0,031(4)
O(7)	0,2592(8)	0,3483(12)	0,4257(13)	0,050(5)
O(8)	0,2426(7)	0,1243(10)	0,3636(12)	0,031(3)
O(9)	0,1788(10)	0,3021(14)	0,2377(11)	0,057(5)
O(10)	0,1243(10)	0,2497(11)	0,3696(18)	0,047(6)
O(11)	0,3596(9)	0,2515(11)	0,0967(14)	0,035(4)
O(12)	0,3509(13)	0,2501(10)	0,2669(13)	0,050(5)
O(13)	0,2478(9)	0,1353(12)	0,1184(14)	0,040(4)
O(14)	0,2464(7)	0,3755(10)	0,1117(9)	0,023(2)
O(15)	0,0860(16)	0,5	0,2730(20)	0,084(11)
O(16)	0,1227(9)	0,5	0,1162(12)	0,016(3)
O(17)	-0,0017(9)	0,6161(12)	0,1094(15)	0,045(5)
O(18)**	0,5614(14)	0,5706(19)	0,2528(15)	0,029(5)
O(19)	0,6313(10)	0,5	0,1480(15)	0,028(4)
O(20A)**	0,5090(18)	0,6310(30)	0,1410(20)	0,041(7)
O(20B)**	0,4936(15)	0,4100(20)	0,0614(19)	0,033(6)

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

\*\* Заселенность позиции равна 1/2.

зеркальных плоскостях, а остальные — в общих положениях. Атомы Мо тетраэдрически координированы с расстояниями Мо—О 1,71—1,83 Å, причем Мо(6)O<sub>4</sub>-тетраэдры ориентационно разупорядочены по двум положениям (рис. 2, а). Остальные позиции атомов металла упорядоченно заняты атомами свинца и рубидия. Атомы свинца смещены из центров своих координа-

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-тетраэдр		Mo(3)-тетраэдр	
Mo(1)—O(1)	1,73(2)	Mo(2)—O(6)	1,71(2)	Mo(3)—O(7)	1,718(14)
Mo(1)—O(2) × 2	1,771(13)	Mo(2)—O(5)	1,750(18)	Mo(3)—O(9)	1,732(15)
Mo(1)—O(3)	1,797(18)	Mo(2)—O(4) × 2	1,779(13)	Mo(3)—O(10)	1,771(17)
⟨Mo(1)—O⟩	1,767	⟨Mo(2)—O⟩	1,755	Mo(3)—O(8)	1,804(12)
				⟨Mo(3)—O⟩	1,756
Mo(4)-тетраэдр		Mo(5)-тетраэдр		Mo(6)-тетраэдр	
Mo(4)—O(12)	1,74(2)	Mo(5)—O(17) × 2	1,737(15)	Mo(6)—O(20A) × 2	1,76(3)
Mo(4)—O(13)	1,741(15)	Mo(5)—O(15)	1,76(3)	Mo(6)—O(19)	1,765(18)
Mo(4)—O(11)	1,768(16)	Mo(5)—O(16)	1,829(17)	Mo(6)—O(20B) × 2	1,77(2)
Mo(4)—O(14)	1,802(11)	⟨Mo(5)—O⟩	1,766	Mo(6)—O(18) × 2	1,77(2)
⟨Mo(4)—O⟩	1,763			⟨Mo(6)—O⟩	1,766
Pb(1)-полиэдр		Pb(2)-полиэдр		Pb(3)-полиэдр	
Pb(1)—O(16)	2,324(18)	Pb(2)—O(19)	2,45(2)	Pb(3)—O(10)	2,40(2)
Pb(1)—O(14) × 2	2,376(12)	Pb(2)—O(8) × 2	2,489(15)	Pb(3)—O(4)	2,456(13)
Pb(1)—O(9) × 2	2,794(18)	Pb(2)—O(13) × 2	2,626(17)	Pb(3)—O(2)	2,558(14)
Pb(1)—O(6)	3,049(19)	Pb(2)—O(3)	2,67(2)	Pb(3)—O(20A)	2,57(3)
⟨Pb(1)—O⟩	2,619	⟨Pb(2)—O⟩	2,558	Pb(3)—O(18)	2,63(2)
				Pb(3)—O(17)	2,924(19)
				Pb(3)—O(11)	3,02(2)
				Pb(3)—O(12)	3,16(2)
				⟨Pb(3)—O⟩	2,715
Rb(1)-полиэдр		Rb(2)-полиэдр		Rb(3)-полиэдр	
Rb(1)—O(18) × 2	2,86(2)	Rb(2)—O(20B)	2,80(2)	Rb(3)—O(1)	2,74(2)
Rb(1)—O(7) × 2	2,897(14)	Rb(2)—O(9)	2,808(18)	Rb(3)—O(14) × 2	2,925(13)
Rb(1)—O(5)	2,92(2)	Rb(2)—O(11)	2,856(17)	Rb(3)—O(16)	2,939(17)
Rb(1)—O(4) × 2	3,151(14)	Rb(2)—O(17)	2,961(19)	Rb(3)—O(11) × 2	3,132(14)
Rb(1)—O(8) × 2	3,169(14)	Rb(2)—O(20B')	3,02(3)	Rb(3)—O(17) × 2	3,137(16)
Rb(1)—O(10) × 2	3,188(14)	Rb(2)—O(17')	3,106(15)	Rb(3)—O(13) × 2	3,281(17)
⟨Rb(1)—O⟩	3,041	Rb(2)—O(13)	3,146(6)	⟨Rb(3)—O⟩	3,063
		Rb(2)—O(14)	3,161(16)		
		Rb(2)—O(16)	3,176(15)		
		Rb(2)—O(20A)	3,21(4)		
		Rb(2)—O(20A')	3,28(3)		
		Rb(2)—O(19)	3,377(9)		
		⟨Rb(2)—O⟩	3,075		
Rb(4)-полиэдр		Rb(5)-полиэдр		Rb(6)-полиэдр	
Rb(4)—O(15)	2,74(3)	Rb(5)—O(12)	2,76(2)	Rb(6)—O(6)	2,85(2)
Rb(4)—O(3)	2,809(19)	Rb(5)—O(2)	2,863(14)	Rb(6)—O(13) × 2	2,946(18)
Rb(4)—O(7) × 2	3,055(15)	Rb(5)—O(4)	2,996(13)	Rb(6)—O(20B) × 2	3,13(3)
Rb(4)—O(8) × 2	3,083(15)	Rb(5)—O(7)	3,015(15)	Rb(6)—O(11) × 2	3,133(14)
Rb(4)—O(2) × 2	3,197(16)	Rb(5)—O(5)	3,046(5)	Rb(6)—O(14) × 2	3,205(15)
Rb(4)—O(10) × 2	3,315(17)	Rb(5)—O(10)	3,08(2)	Rb(6)—O(19)	3,23(2)
⟨Rb(4)—O⟩	3,085	Rb(5)—O(4')	3,209(15)	Rb(6)—O(20A) × 2	3,45(4)
		Rb(5)—O(3)	3,221(6)	⟨Rb(6)—O⟩	3,151
		Rb(5)—O(2')	3,246(16)		
		Rb(5)—O(8)	3,390(15)		
		⟨Rb(5)—O⟩	3,083		



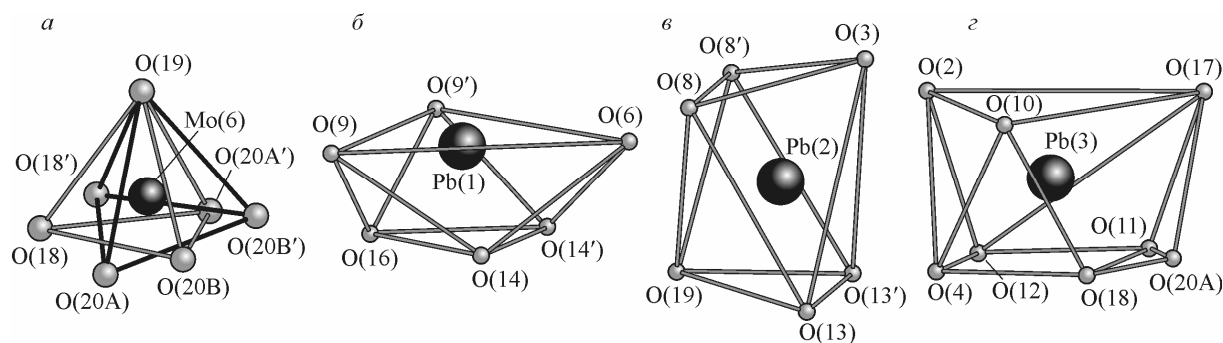


Рис. 2. Некоторые координационные многогранники в структуре  $\alpha$ - $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ : две ориентации  $\text{Mo}(6)\text{O}_4$ -тетраэдра (а); координационный полиэдр атома  $\text{Pb}(1)$  (б); координационный полиэдр атома  $\text{Pb}(2)$  (в); координационный полиэдр атома  $\text{Pb}(3)$  (г). Штрихами помечены атомы, связанные с атомами под аналогичными номерами зеркальной плоскостью

ционных полиэдров к одной из их граней, что ведет к существенной неравномерности и неопределенности координации (см. рис. 2, б—г). В пределах сферы радиуса  $3,2 \text{ \AA}$  атомы  $\text{Pb}(1)$ ,  $\text{Pb}(2)$  и  $\text{Pb}(3)$  имеют КЧ 5 + 1, 6 и 5 + 3 соответственно, при общем интервале расстояний  $\text{Pb—O}$   $2,32\text{—}3,16 \text{ \AA}$ . Катионы рубидия отличаются гораздо более изометричным кислородным окружением ( $\text{Rb—O}$   $2,74\text{—}3,45 \text{ \AA}$ ) и имеют КЧ 10—12.

Как и сам пальмиерит, структура рубидий-свинцового молибдата — слоистая, наиболее прочные слои состоят из кислородных полиэдров свинца и  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров, объединенных по общим вершинам или ребрам (рис. 3, а). Между этими слоями располагаются вдвоенные слои "прокладки" из полиэдров рубидия, которые меньше отклоняются от тригональной симметрии (см. рис. 3, б). Таким образом, причины искажения структуры пальмиерита у  $\alpha$ - $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  вызваны прежде всего сдвигами атомов свинца от их первоначальных положений на тройных осях и изменениями в их координации, сопровождаемыми поворотом и сдвигом с бывших тройных осей ряда  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров. Наибольшие отклонения наблюдаются у разупорядоченного  $\text{Mo}(6)\text{O}_4$ -тетраэдра, который является мостиковым между двумя полиэдрами  $\text{Pb}(3)$  (см. рис. 2, а), обладающего наиболее неопределенной координацией.

Структура пальмиерита и ее производные реализуются для соединений со многими тетраэдрическими анионами, например  $\text{M}_3^{2+}(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Cr}$ ),  $\text{A}_2^+\text{M}^{2+}(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ;  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) [ 11, 12 ], разнообразные виды искажения структуры пальмиерита с образованием сверхструктур найдены для семейства  $\text{A}_5^+\text{R}^{3+}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{R} = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ) [ 12, 13 ]. Наибольшее значение имеют свинецсодержащие пальмиериты  $\text{Pb}_3(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$ ) и  $\text{A}_2^+\text{Pb}(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$ ), которые претерпевают ряд сегнетоэластических фазовых переходов с понижением симметрии от тригональной до моноклинной [ 3, 14 ]. Наличие фазовых переходов в этих соединениях объясняют эффектом неподеленной электронной пары  $6s^2$ -электронов атомов свинца [ 14 ]. Однако, если высокотемпературные фазы этой группы соединений имеют неискаженную структуру пальмиерита, строение их известных низкотемпературных фаз зависит от состава. Это показывает, что механизмы искажения структуры пальмиерита в каждом случае различны и, вероятно, связаны с влиянием как других катионов, так и тетраэдрических анионов. В какой-то степени это иллюстрируется примером структуры  $\alpha$ - $\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ , которая имеет наибольший объем ячейки и наиболее сложную структуру среди свинецсодержащих пальмиеритов, что можно объяснить сложным характером согласованных изменений координационных полиэдров свинца, рубидия и молибдена. Полученные нами новые данные о строении еще одного представителя семейства пальмиерита вновь подтверждают, что в зависимости от состава структуры соединений этой группы меняются в деталях. Направленное изменение этих деталей (например, за счет замещения) может быть использовано для управления функциональными свойствами свинецсодержащих двойных молибдатов и других пальмиеритоподобных соединений.

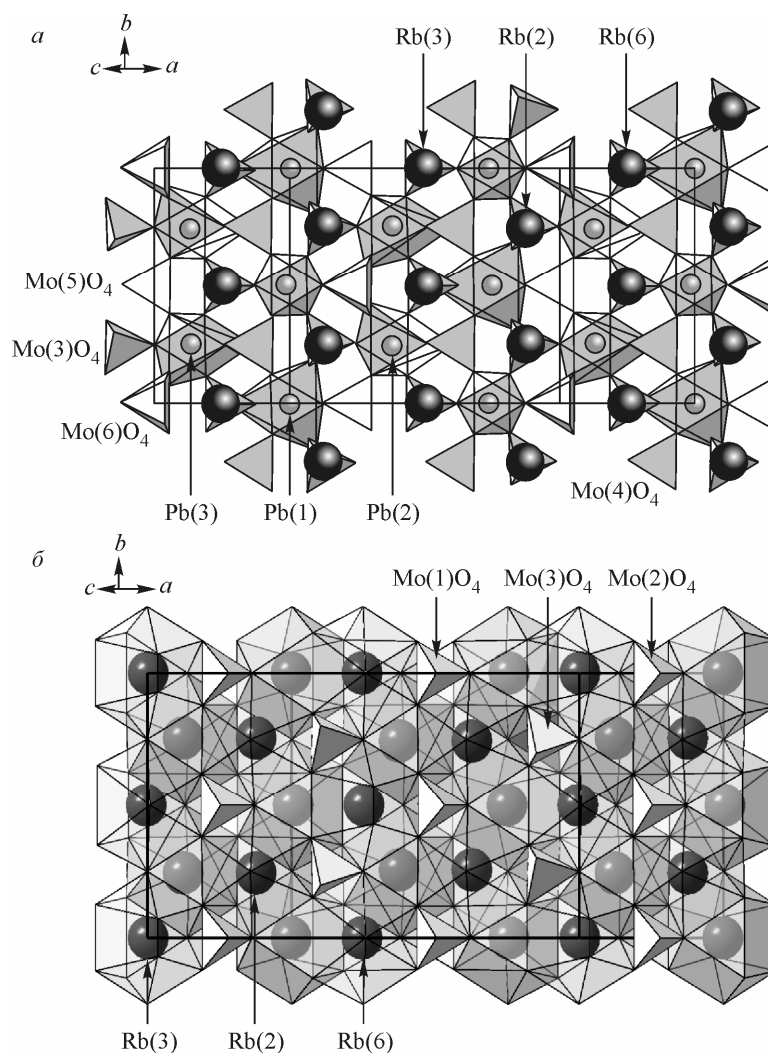


Рис. 3. Слои из координационных полиэдров свинца и рубидия в структуре  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  в проекции на плоскость (001): слой на уровне  $z \approx 0,75$  (а); слой на уровне  $z \approx 0,5$  (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00384).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. — М.: Наука, 1990.
2. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Журн. структур. химии. — 1994. — **35**, № 6. — С. 145.
3. Дудник Е.Ф., Мнушкина И.Е. // Укр. физ. журн. — 1977. — **22**, № 10. — С. 1737.
4. Isupov V.A. // Ferroelectrics. — 2005. — **322**. — P. 83.
5. Møller C.K. // Acta Chem. Scand. — 1954. — **8**, N 1. — P. 81.
6. Ефремов В.А., Трунов В.К. // Докл. АН СССР. — 1977. — **235**, № 4. — С. 820.
7. Самусева Р.Г., Бобкова М.В., Плющев В.Е. // Журн. неорганической химии. — 1969. — **14**, № 11. — С. 3140.
8. Беляев И.Н., Чикова Н.Н. // Журн. неорганической химии. — 1964. — **9**, № 12. — С. 2754.
9. Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. — 1971. — **16**, № 2. — С. 553.
10. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. — Göttingen, Germany: Univ. of Göttingen, 1997.
11. Ефремов В.А., Трунов В.К. // Кристаллография. — 1974. — **19**, № 5. — С. 989.
12. Лазорак Б.И. // Успехи химии. — 1996. — **65**, № 4. — С. 307.
13. Лазорак Б.И., Ефремов В.А. // Кристаллография. — 1987. — **32**, № 2. — С. 378.
14. Дудник Е.Ф., Киоссе Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1983. — **47**, № 3. — С. 420.