

УДК 546.35.65.832.776

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ТРОЙНОГО МОЛИБДАТА
В СИСТЕМЕ $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$** © 2008 **Б.Г. Базаров¹, О.Д. Чимитова¹, Р.Ф. Клевцова^{2*}, Ю.Л. Тушинова¹, Л.А. Глинская²,
Ж.Г. Базарова¹**¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 18 апреля 2007 г.

Методом рентгенофазового анализа изучена тройная солевая система $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$ в субсолидусной области. Установлено, что в системе образуется новый тройной молибдат $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$. Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены кристаллы молибдата рубидия—европия—гафния $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$. Методом рентгеноструктурного анализа (автоматический дифрактометр X8 APEX, MoK_α -излучение, 1753 $F(hkl)$, $R = 0,0183$) уточнены его состав и кристаллическая структура. Кристаллы тригональные, $a = b = 10,7264(1) \text{ \AA}$, $c = 38,6130(8) \text{ \AA}$, $V = 3847,44(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, пр. гр. $R\bar{3}c$. Трехмерный смешанный каркас структуры состоит из Мо-тетраэдров и двух сортов октаэдров: $(\text{Eu}, \text{Hf})\text{O}_6$ и HfO_6 . В крупных полостях каркаса расположены атомы рубидия двух сортов. В ходе решения структуры уточняли распределение катионов Eu^{3+} и Hf^{4+} по двум кристаллографическим позициям.

Ключевые слова: рубидий, европий, гафний, тройные молибдаты, фазовые равновесия, кристаллическая структура.

Ранее [1—4] нами были получены молибдаты разного состава в тройных солевых системах $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{—AMoO}_4\text{—Zr}(\text{Hf})(\text{MoO}_4)_2$. Основу структуры одной группы молибдатов $\text{M}_5\text{A}_{0,5}\text{Hf}(\text{Zr})_{1,5}(\text{MoO}_4)_6$ (5:1:3) составляют октаэдры MO_6 и тетраэдры MoO_4 , связанные своими кислородными вершинами, позицию "М" занимают двух-четырёхзарядные катионы с КЧ 6. Полагаем, что позиция "М" также может быть занята трехвалентными редкоземельными элементами конца ряда, кристаллохимия которых приобретает общие черты с кристаллохимией соединений d -, а также s -элементов.

Цель настоящей работы — изучение возможности образования соединения тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$ в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$.

Исходные молибдаты рубидия и гафния синтезировали из соответствующего карбоната, оксида гафния и триоксида молибдена (х.ч.) при 450—700 °С. Время отжига составляло 50—100 ч. Молибдат европия получали из Eu_2O_3 — (99,9 % основного вещества) и MoO_3 нагреванием при 450—800 °С в течение 50—110 ч.

Фазообразование в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$ изучали методом "пересекающихся разрезов" в субсолидусной области (450—600 °С). Выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5—10 мол.%. Достижение равновесия контролировали рентгенографически ("Advance D8" фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором).

* E-mail: klev@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$

M	1717,44
T, K	293(2)
Дифрактометр	X8 APEX
Длина волны, Å	0,71073
Монохроматор	Графит
Метод съемки	φ -Сканирование с интервалом $0,5^\circ$
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}c$
$a, c, \text{Å}$	10,7264(1), 38,6130(8)
$V, \text{Å}^3$	3847,44(9)
Z	6
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,447
$\mu_{\text{Mo}}, \text{см}^{-1}$	187,89
$F(000)$	4584
Размер кристалла, мм	$0,38 \times 0,30 \times 0,30$
Диапазон θ , град.	2,43—34,99
N_1/N_2^*	21137/1895 [R(int) = 0,0428]
Метод уточнения	МНК полноматр. по F^2
N_3^*	59
GOOF для F^2	1,103
R (для N_4^*)	$R1 = 0,0230; wR2 = 0,0559; N1 = 1769$
R (для N_2)	$R1 = 0,0252; wR2 = 0,0566$
Коэффициент экстинкции	0,000476(18)

* N_1, N_2, N_4 — число измеренных, независимых, ненулевых ($I > 2\sigma(I)$) отражений; N_3 — число уточняемых параметров.

Кристаллы молибдата выращены раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании. В качестве растворителя использован димолибдат рубидия. Смесь шихты и растворителя при мольном соотношении 1:2 гомогенизировали при 650°C в течение 16 ч, охлаждение проводили до 510°C со скоростью $1,5$ град./ч.

Синтезированные кристаллы идентифицировали методами РФА и ДТА с помощью сравнительного анализа спеков и растертых кристаллов, которые подтвердили близость состава кристаллов к исходному стехиометрическому.

Экспериментальный массив рентгеновских отражений для рентгеноструктурного исследования получили при съемке бесцветного монокристалла размерами $0,38 \times 0,30 \times 0,30$ мм на автодифрактометре X8 APEX по стандартной методике.

Детали эксперимента и некоторые кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Выбор centrosymmetric пространственной группы $R\bar{3}c$ сделан на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXL-97 [5]. В процессе уточнения структуры было выявлено, что в особой точке на инверсионной оси 3 статистически размещаются атомы Eu и Hf, а в точке пересечения осей 2 и 3 находятся только атомы Hf. С учетом этого провели окончательное уточнение координатных и тепловых параметров структуры. Позици-

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, $U_{\text{эКВ}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$) в структуре $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$

Атом	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$
M(1)*	0	0	0	8(1)	O(1)	1756(3)	356(3)	354(1)	25(1)
Hf(1)	0	0	2500	7(1)	O(2)	4848(3)	2322(3)	522(1)	16(1)
Mo(1)	3526(1)	593(1)	336(1)	11(1)	O(3)	3572(3)	-816(3)	542(1)	23(1)
Rb(1)*	0	0	3531(1)	23(1)	O(4)	3937(3)	596(4)	-95(1)	27(1)
Rb(2)	3878(1)	0	2500	31(1)					

* M(1) = 0,86Eu + 0,11Hf; Rb(1) = 0,99Rb.

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния в структуре $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$

Mo(1)-тетраэдр		Eu, Hf-октаэдр		Кратчайшие межкатионные расстояния	
Связь	d, \AA	Связь	d, \AA		
Mo(1)—O(4)	1,719(3)	M(1)—O(1)	2,200(3) × 6	Mo(1)—Mo(1)'	3,9121
Mo(1)—O(3)	1,731(3)	Hf(1)—O(2)	2,077(2) × 6	Mo(1)—Mo(1)''	4,3631
Mo(1)—O(1)	1,787(3)	Rb(1)-девятивершинник		Mo(1)—Rb(1)	3,7859
Mo(1)—O(2)	1,827(2)	Rb(1)—O(3)	2,903(3) × 3	Mo(1)—Rb(1)'	4,1467
⟨Mo(1)—O⟩	1,766	Rb(1)—O(4)	2,959(3) × 3	Mo(1)—Rb(2)	3,9087
Угол	ω, град.	Rb(1)—O(2)	3,254(3) × 3	Mo(1)—Rb(2)'	3,9334
O(4)—Mo(1)—O(3)	109,1(2)	Rb(2)-кубооктаэдр		Mo(1)—M(1)	3,7399
O(4)—Mo(1)—O(1)	106,9(1)	Rb(2)—O(4)	2,920(3) × 2	Mo(1)—Hf(1)	3,7114
O(3)—Mo(1)—O(1)	110,5(1)	Rb(2)—O(3)	3,068(3) × 2	Hf(1)—Rb(1)	3,9810
O(4)—Mo(1)—O(2)	108,0(1)	Rb(2)—O(2)	3,146(3) × 2	Hf(1)—Rb(2)	4,1597
O(3)—Mo(1)—O(2)	111,1(1)	Rb(2)—O(3)'	3,376(3) × 2	Rb(1)—Rb(2)	4,1305
O(1)—Mo(1)—O(2)	111,1(1)	Rb(2)—O(1)	3,365(3) × 2		
⟨O—Mo(1)—O⟩	109,45	Rb(2)—O(1)'	3,481(3) × 2		

онные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3.

Сведения об ограничивающих сторонах исследуемой системы $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$ взяты из литературы [6—8]. В системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуются молибдаты составов 5:1 и 1:1 [6, 7]. В системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$ подтверждено образование молибдатов составов 4:1 и 1:1 [8]. Система $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$ изучена нами и установлено образование соединений 1:2 и 1:3 [9]. С учетом соединений, образующихся на боковых сторонах треугольника, тройная система изучена в субсолидусной области 450—650 °C методом пересекающихся разрезов. Установлено образование нового тройного молибдата приблизительного состава 5:1:2.

На выращенных монокристаллах этого соединения изучено его строение. В исследуемой структуре атом Mo имеет тетраэдрическую координацию по кислороду с разбросом индивидуальных расстояний Mo—O в пределах 1,719(3)—1,827(2) \AA при среднем расстоянии 1,766 \AA, близком к стандартному [10]. Изменение этих расстояний обусловлено различной координацией атомов O катионами Rb, Eu, Hf и сравнимо с таковыми в других аналогичного состава и типа структурах [2, 3, 11, 12].

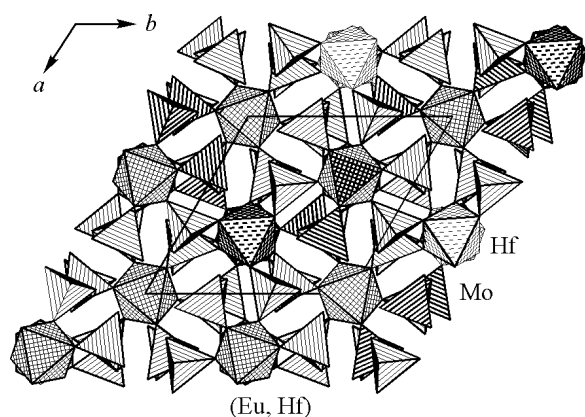


Рис. 1 (слева). Смешанный каркас из тетраэдров MoO_4 и двух сортов октаэдров $(\text{Eu,Hf})\text{O}_6$ и HfO_6 в кристаллической структуре $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$ — проекция слоя на плоскость (001)

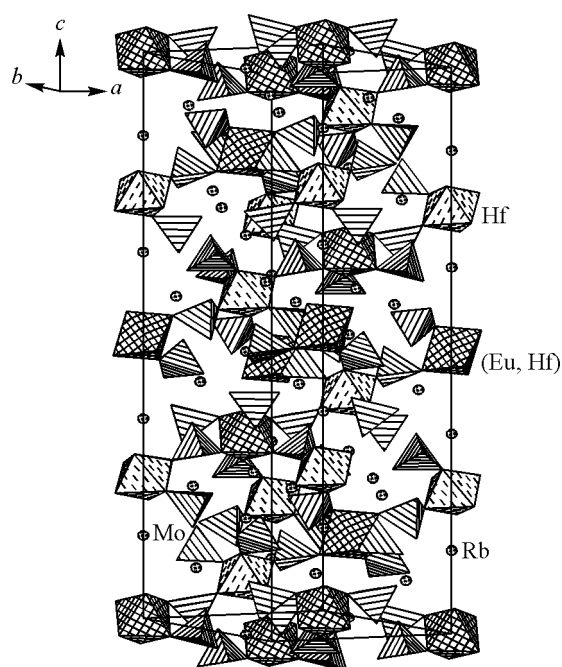


Рис. 2 (справа). Проекция кристаллической структуры $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость (133). Заштрихованными кружками изображены атомы Rb

Как указывалось ранее [2, 3], характерной особенностью структур данной группы соединений является статистическое распределение атомов $\text{A}^{2+}(\text{A}^{3+})$ и $\text{Hf}^{4+}(\text{Zr}^{4+})$ по двум кристаллографическим позициям M(1) и M(2) соответственно. В данном случае разница в величинах расстояний M—O (2,200 и 2,077 Å) указывает на то, что в структуре позицию M(1) предпочтительно занимают более крупные катионы, а именно Eu^{3+} . Ориентируясь на величины ионных радиусов катионов в [13], качественное согласование размера октаэдра и коэффициента заполнения атомами Eu и Hf позиций M приводит к следующему: в особой точке на инверсионной оси $\bar{3}$ (позиция M(1)) размещаются приблизительно 0,86Eu + 0,11Hf, а в точке пересечения осей 2 и 3 (позиция M(2)) размещаются атомы Hf. Обе позиции октаэдрически координированы атомами кислорода и имеют по шесть одинаковых расстояний M(1)—O и Hf—O, равных 2,200(3) и 2,077(2) Å соответственно. В результате согласования размеров ионных радиусов катионов и электронейтральности формулы приходим к следующему составу исследованного молибдата: $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$, т.е. в соединении имеет место дефицит европия по сравнению со стехиометрическим составом.

Низкозарядные щелочные катионы рубидия двух сортов расположены внутри крупных полиэдров. Атомы Rb(1) расположены на тройной оси внутри девятивершинников с тройками расстояний Rb—O, равными 2,903(3), 2,959(3) и 3,254(3) Å. Координационный полиэдр атома Rb(2), занимающего позицию на оси 2, составляют 3 пары более близких атомов O (Rb—O = 2,920(3) – 3,146(3) Å) и 3 пары более удаленных (Rb—O = 3,376(3) – 3,481(3) Å), в целом образующих 12-вершинник, по форме приближающийся к искаженному кубооктаэдру. Форма и размер полиэдров Rb близки к аналогичным в структурах $\text{Rb}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})\times(\text{MoO}_4)_6$ [12, 14].

Кристаллическая структура исследованного молибдата $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$ представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся Mo-тетраэдров и двух сортов октаэдров, $(\text{Eu,Hf})\text{O}_6$ и HfO_6 , соединяющихся друг с другом через общие O-вершины (рис. 1, 2). В больших полостях каркаса, который практически аналогичен с рассмотренными ранее в [2, 3, 11, 12, 14], размещаются два сорта катионов рубидия. Эти Rb-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения. Отсюда следует, что при заселенности каналов в каркасных структурах такого типа

соответствующими катионами с подходящими ионными радиусами могут реализовываться условия для быстрого ионного транспорта.

Таким образом, при исследовании тройной солевой системы $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Hf}(\text{MoO}_4)_2$ установлено образование тройного молибдата $\text{Rb}_{4,98}\text{Eu}_{0,86}\text{Hf}_{1,11}(\text{MoO}_4)_6$. Выращены монокристаллы данного соединения и расшифрована его структура.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований № 04-03-32714а и программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 9.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базарова Ж.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 6. – С. 1007 – 1009.
2. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Там же. – 1994. – **35**, № 3. – С. 11 – 15.
3. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Там же. – 1995. – **36**, № 5. – С. 891 – 894.
4. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Там же. – С. 895 – 899.
5. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97, release 97-2. – University of Goettingen. Germany, 1998.
6. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. // Докл. АН СССР. – 1976. – **230**, № 6. – С. 1337 – 1340.
7. Рыбаков В.К., Трунов В.К., Спицын В.И. // Там же. – 1970. – **192**, № 2. – С. 369 – 371.
8. Клевцов П.В., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. // Журн. неорган. химии. – 1980. – **25**, № 7. – С. 1844 – 1850.
9. Базарова Ж.Г., Бадмаева Е.Ю., Солодовников С.Ф. и др. // Там же. – 2004. – **49**, № 2. – С. 324 – 328.
10. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986.
11. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др. // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 8. – С. 1240 – 1243.
12. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Федоров К.Н. и др. // Там же. – 2006. – **51**, № 5. – С. 866 – 870.
13. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**. – P. 751 – 767.
14. Солодовников С. Ф., Балсанова Л.В., Базаров Б.Г. и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 7. – С. 1197 – 1201.