

УДК 546.35.655.3.831

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ТРОЙНОГО МОЛИБДАТА
Rb₅CeZr(MoO₄)₆© 2012 Л.И. Гонгорова^{1*}, Б.Г. Базаров¹, О.Д. Чимитова¹, А.Г. Аншиц³, Т.А. Верещагина³,
Р.Ф. Клевцова², Л.А. Глинская², Ж.Г. Базарова¹¹Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Статья поступила 30 марта 2011 г.

С доработки — 5 июля 2011 г.

Методом рентгенофазового анализа изучена тройная солевая система Rb₂MoO₄—Ce₂(MoO₄)₃—Zr(MoO₄)₂. Выращены монокристаллы тройного молибдата рубидия—церия—циркония состава 5:1:2 — Rb₅CeZr(MoO₄)₆ раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании. По дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр X8 APEX, MoK_α-излучение, 1274 F(hkl), R = 0,0456) уточнена его кристаллическая структура. Размеры тригональной элементарной ячейки: a = b = 10,7248(2) Å, c = 38,796(1) Å, V = 3864,52(14) Å³, Z = 6, пр. гр. R $\bar{3}$ c. Трехмерный смешанный каркас структуры образован Мо-тетраэдрами, соединенными с двумя независимыми октаэдрами (Ce,Zr)O₆. Атомы рубидия двух сортов занимают большие полости каркаса.

Ключевые слова: рубидий, церий, цирконий, молибдат, синтез, кристаллическая структура.

Поиск новых функциональных материалов ведется в направлении получения сложнооксидных соединений. В этом направлении интерес представляют сложные молибдаты. Многие из них известны в качестве полифункциональных материалов с различными полезными свойствами (люминесцентными, электрическими, адсорбционными и др.), важными в современной технике.

Достаточно подробно изучены тройные солевые системы M₂MoO₄—Ln₂(MoO₄)₃—Hf(MoO₄)₂, где (M = K, Rb, Tl; Ln = редкоземельные элементы). Системы же с участием циркония не изучены.

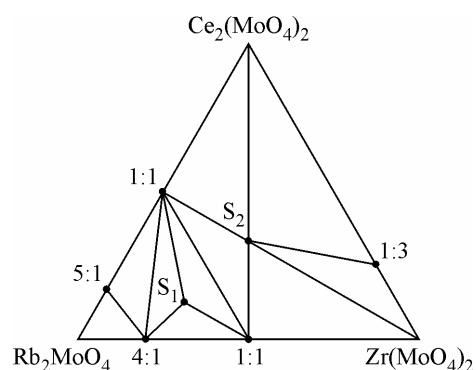
Целью настоящей работы является синтез монокристаллов Rb₅CeZr(MoO₄)₆ и изучение их кристаллической структуры.

Исходные молибдаты рубидия и циркония синтезировали из соответствующего карбоната, оксида циркония и триоксида молибдена при температуре 450—700 °С. Время отжига составило 50—100 ч.

Фазообразование в системе Rb₂MoO₄—Ce₂(MoO₄)₃—Zr(MoO₄)₂ устанавливали методом "пересекающихся разрезов" в субсолидусной области (550—600 °С). Достижение равновесия контролировали рентгенографически (дифрактометр Advance D8 фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором). В системе установлено образование новых тройных молибдатов составов 5:1:2, 1:1:1 (рис. 1).

* E-mail: gongorova_li@mail.ru

Рис. 1. Фазовые равновесия в системе Rb_2MoO_4 — $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ — $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, S_1 — $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$, S_2 — $\text{RbCeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$



Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы 5:1:2 — $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ (**I**). В качестве растворителя использовали димолибдат рубидия. Синтезированные кристаллы идентифицировали методами РФА и ДТА с помощью сравнительного анализа спектров и растертых кристаллов, которые подтвердили близость состава кристаллов к исходному стехиометрическому. Эти данные показали также, что исследуемый тройной молибдат изоструктурен соединениям $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce—Lu}$), [1, 2]. Проведенное независимое определение структуры прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [3] подтвердило изоструктурность этих соединений.

Экспериментальный массив рентгеновских отражений и параметры элементарной ячейки измерили при съемке монокристалла **I** при низкой температуре (150 К) на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Bruker X8 Apex CCD", оснащенном двухкоординатным детектором, по стандартной методике (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллы исследуемого молибдата отнесены к тригональной

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$

| | |
|--|--|
| Эмпирическая формула | $\text{CeMo}_6\text{O}_{24}\text{Rb}_5\text{Zr}$ |
| Молекулярный вес | 1618,33 |
| Температура, К | 150(2) |
| Дифрактометр | X8 APEX |
| Длина волны, Å | 0,71073 |
| Монохроматор | Графит |
| Сингония | Тригональная |
| Простр. группа | $R\bar{3}c$ |
| Параметры элементарной ячейки, Å | $a = b = 10,7248(2), c = 38,796(1)$ |
| Объем, Å ³ | 3864,52(14) |
| $Z; d_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$ | 6; 4,172 |
| Коэф. погл., мм^{-1} | 14,416 |
| $F(000)$ | 4362 |
| Размер кристалла, мм | 0,05×0,04×0,04 |
| Диапазон θ град. | 2,43—31,33 |
| N_{hkl} измер. / N_{hkl} незав. | 10064 / 1414 [$R(\text{int}) = 0,0257$] |
| Метод уточнения | МНК полноматричный по F^2 |
| N_{hkl} / N_{par} | 1414 / 61 |
| GOOF для F^2 | 1,084 |
| R -фактор, $I > 2\sigma(I)$ | $R1 = 0,0456; wR2 = 0,1176, N1 = 1274$ |
| R -фактор (по всем I_{hkl}) | $R1 = 0,0503; wR2 = 0,1214$ |
| Коэффициент экстинкции | 0,00003(2) |
| Остаточная электронная плотность: (max / min) $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ | 5,247 / -2,662 |

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{экв}}^*$ | Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{экв}}^*$ |
|-------|----------|----------|----------|--------------------|------|----------|----------|----------|--------------------|
| M(1)* | 0 | 0 | 0 | 38(1) | O(1) | 1751(6) | 359(7) | 355(2) | 37(1) |
| M(2)* | 0 | 0 | 2500 | 12(1) | O(2) | 4842(5) | 2333(5) | 519(1) | 14(1) |
| Mo(1) | 3508(1) | 601(1) | 337(1) | 15(1) | O(3) | 3573(6) | -816(5) | 536(2) | 25(1) |
| Rb(1) | 0 | 0 | 3532(1) | 23(1) | O(4) | 3941(7) | 617(7) | -97(2) | 36(1) |
| Rb(2) | 3889(1) | 0 | 2500 | 27(1) | | | | | |

* M(1) = 0,834(3)Ce + 0,166(3)Zr; M(2) = 0,166(3)Ce + 0,834(3)Zr. $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

сингонии, центросимметричная пространственная группа $R\bar{3}c$ выбрана на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами. Анизотропное уточнение модели структуры I привело к *R*-фактору, равному 0,0456 при использовании 1274 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$. В процессе уточнения структуры было выявлено, что атомы Ce и Zr статистически размещаются по двум позициям. С учетом этого провели окончательное уточнение координатных и тепловых параметров. Полученные значения координат базисных атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3. Полные кристаллоструктурные данные депонированы в банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 422149).

В кристаллической структуре $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ атом Mo имеет тетраэдрическую координацию по кислороду с разбросом индивидуальных расстояний Mo—O в пределах 1,736(5)—1,827(4) Å при среднем расстоянии 1,770 Å, близком к стандартному [4]. Значительный разброс расстояний Mo—O связан с различной координацией атомов кислорода катионами Rb, Ce, Zr.

Одной из структурных особенностей данной группы соединений состава 5:1:2 [1, 2] с трех- и четырехвалентными металлами как и для соединений состава 5:1:3 [6] с двух- и четырехвалентными металлами, является то, что катионы A^{3+} (или A^{2+}) и катионы Zr^{4+} (Hf^{4+}) статистиче-

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$

| Угол | ω , град. | Связь | <i>d</i> , Å | Связь | <i>d</i> , Å | Связь | <i>d</i> , Å |
|------------------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| Mo(1)-тетраэдр | | | | M=(Ce,Zr)-октаэдры | | Rb(1)-девятивершинник | |
| O(4)—Mo(1)—O(3) | 108,2(3) | Mo(1)—O(3) | 1,736(5) | M(1)—O(1) | 2,201(7)×6 | Rb(1)—O(3) | 2,895(5)×3 |
| O(4)—Mo(1)—O(1) | 107,2(3) | Mo(1)—O(4) | 1,745(6) | M(2)—O(2) | 2,090(4)×6 | Rb(1)—O(4) | 2,945(7)×3 |
| O(3)—Mo(1)—O(1) | 111,1(3) | Mo(1)—O(1) | 1,771(6) | | | Rb(1)—O(2) | 3,260(4)×3 |
| O(4)—Mo(1)—O(2) | 107,1(3) | Mo(1)—O(2) | 1,827(4) | Rb(2)-кубооктаэдр | | | |
| O(3)—Mo(1)—O(2) | 111,4(2) | ⟨Mo(1)—O⟩ | 1,770 | Rb(2)—O(4) | 2,924(6)×2 | Rb(2)—O(1) | 3,366(6)×2 |
| O(1)—Mo(1)—O(2) | 111,7(2) | | | Rb(2)—O(3) | 3,069(5)×2 | Rb(2)—O(3)′ | 3,390(6)×2 |
| ⟨O—Mo(1)—O⟩ | 109,45 | | | Rb(2)—O(2) | 3,149(4)×2 | Rb(2)—O(1)′ | 3,478(7)×2 |
| Кратчайшие межкатионные расстояния | | | | | | | |
| | | Mo(1)—Mo(1)′ | 3,930(2) | Mo(1)—Rb(2)′ | 3,899(1) | M(2)—Rb(1) | 4,003(1) |
| | | Mo(1)—Rb(1) | 3,802(1) | Mo(1)—M(1) | 3,723(2) | M(2)—Rb(2) | 4,171(1) |
| | | Mo(1)—Rb(1)′ | 4,164(1) | Mo(1)—M(2) | 3,720(2) | Rb(1)—Rb(2) | 4,132(2) |
| | | Mo(1)—Rb(2) | 3,923(1) | | | | |

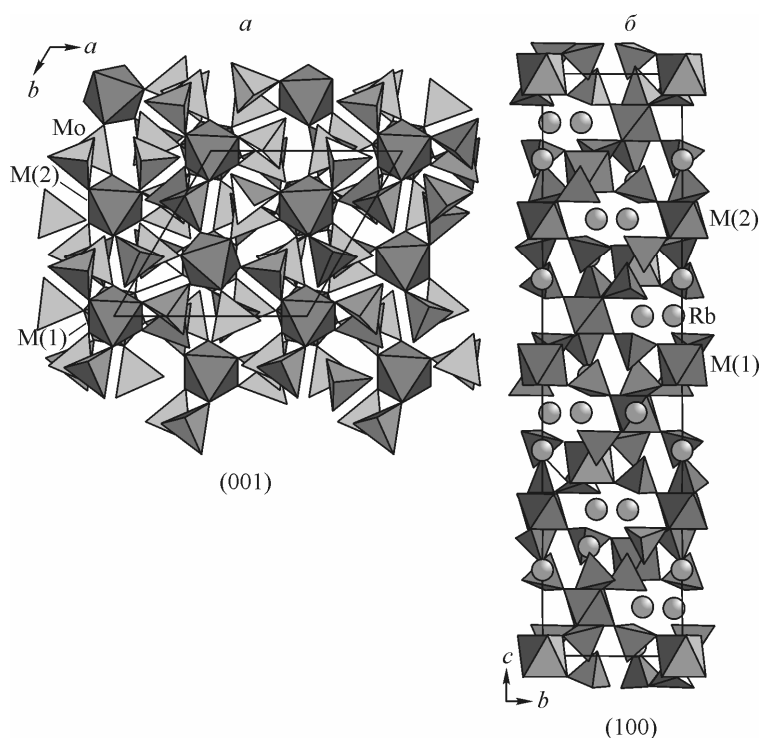


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость (001) (а), на плоскость (100) (б). Атомы рубидия изображены кружками

ски распределены по двум кристаллографическим позициям. При уточнении коэффициентов заполнения рассматриваемых позиций M(1) и M(2) в этих структурах было выявлено, что крупные катионы предпочтительно занимают позицию с октаэдрическим окружением ее атомами Mo (M(1)—Mo = 3,723(2) Å). В данном случае разница в величинах расстояний M—O говорит о том, что и в данной структуре катионы Ce предпочтительно занимают позицию M(1). Ориентируясь на величины ионных радиусов в [7], качественное согласование размера октаэдра и коэффициента заполнения атомами Ce и Zr данной позиции приводит к следующему: в особой точке на инверсионной оси — M(1) — размещаются 0,834 Ce и 0,166 Zr, а остальные 0,166 Ce и 0,834 Zr размещаются в точке пересечения осей 2 и 3 — позиции M(2). Обе позиции октаэдрически координированы атомами кислорода и имеют по 6 одинаковых расстояний M(1)—O и M(2)—O, равных 2,201(7) и 2,090(4) Å соответственно. Эти расстояния удовлетворительно согласуются с усредненными расстояниями (в принятой пропорции) Ce—O и Zr—O в структурах $\text{K}_3\text{NdSi}_2\text{O}_7$ (ионные радиусы Nd^{3+} и Ce^{3+} близки [7]), $\text{K}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ [8, 9].

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 2,895(5), 2,945(7) и 3,260(4) Å. Координационный полиэдр атома Rb(2), занимающего позицию на оси 2, составляют 3 пары более близких атомов кислорода (Rb—O = 2,924(6), 3,069(5), 3,149(4) Å) и 3 пары более удаленных (Rb—O = 3,366(6), 3,390(6), 3,478(7) Å), в целом образующие 12-вершинник, по форме приближающийся к искаженному кубооктаэдру. Форма и размер полиэдров Rb близки к аналогичным в структурах [1—3, 10].

Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся Mo-тетраэдров и октаэдров MO_6 (рис. 2, а). В больших полостях каркаса, который практически аналогичен рассмотренным ранее в [1—3, 5, 6, 10], размещаются два сорта катионов рубидия (см. рис. 2, б). Эти Rb-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения. Отсюда следует, что при заселенности каналов соответствующими катионами в каркасных структурах такого типа могут реализовываться условия для быстрого ионного транспорта. Исследованная структура представляет еще один пример, раздвигающий границы данного весьма устойчивого структурного типа.

Таким образом, при исследовании тройной солевой системы $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Ce}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Zr}(\text{MoO}_4)_2$ установлено образование тройных молибдатов составов 1:1:1, 5:1:2. Выращены монокристаллы $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ и расшифрована его структура.

Работа поддержана грантами Президиума РАН 7.15 и Российского фонда фундаментальных исследований № 11-08-00681а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 179.
2. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 1. – С. 58.
3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 9. – С. 1585.
4. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. Program for Crystal Structure Refinement University of Goettingen. Germany, 1998.
5. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986.
6. Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1016.
7. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 5. – С. 895.
8. Клевцов П.В., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. // Журн. неорган. химии. – 1980. – **25**, № 7. – С. 1844 – 1850.
9. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**. – P. 751
10. *Hwang M.S., Hong H.Y.-P.* // Acta Crystallogr. – 1987. – **C43**. – P. 1241.
11. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Пасечнюк Н.П. // Кристаллография. – 1977. – **22**, № 6. – С. 1191.
12. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 5. – С. 866.