

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.35.65.832.776

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНОГО МОЛИБДАТА В СИСТЕМЕ
 $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Zr}(\text{MoO}_4)_2$

© 2010 О.Д. Чимитова^{1*}, Б.Г. Базаров¹, Р.Ф. Клевцова², А.Г. Аншиц³,
К.Н. Федоров¹, А.В. Дубенцов¹, Т.А. Верещагина³, Ю.Л. Тушинова¹,
Л.А. Глинская², Ж.Г. Базарова¹, Л.И. Гонгорова¹

¹Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

³Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Статья поступила 28 января 2009 г.

Методом рентгенофазового анализа изучена тройная солевая система $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены кристаллы тройного молибдата рубидия—неодима—циркония. По дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр X8 APEX, MoK_α -излучение, $1345 F(hkl)$, $R = 0,0356$) уточнены кристаллическая структура и его состав — $\text{Rb}_{4,7}\text{Nd}_{0,7}\text{Zr}_{1,3}(\text{MoO}_4)_6$. Размеры тригональной элементарной ячейки: $a = b = 10,7561(2)$, $c = 38,7790(12)$ Å, $V = 3885,41(16)$ Å³, $Z = 6$, пр. гр. $R\bar{3}c$. Трехмерный смешанный каркас структуры состоит из Мо-тетраэдров и двух сортов октаэдров: $(\text{Nd,Zr})\text{O}_6$. Уточнено распределение катионов Nd^{3+} и Zr^{4+} по двум кристаллографическим позициям. Атомы рубидия двух сортов расположены в крупных полостях каркаса.

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

Сложные оксидные соединения каркасного строения перспективны для создания полифункциональных материалов — твердых электролитов, химических сенсоров, матриц, способных к прочной фиксации отходов техногенного происхождения [1, 2]. К таким каркасным структурам относятся структурные типы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) и $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [2], $\text{Tl}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (лангбейнит) [3], также тройные молибдаты $\text{Rb}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ [4, 5].

Все перечисленные соединения построены из изолированных октаэдров MO_6 и тетраэдров XO_4 , различающихся характером взаимного расположения полиэдров, в результате образуется различное количество полостей разнообразных по форме и вариации изоморфных замещений.

На основании известных данных по молибдатам $\text{Rb}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$) [5] можно предположить существование циркониевого аналога.

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

Исходные молибдаты рубидия и циркония синтезировали из соответствующего карбоната, оксида циркония и триоксида молибдена (ХЧ) при 450—700 °С. Время отжига составляло 50—100 ч. Молибдат неодима получали из Nd_2O_3 (99,9 % основного вещества) и MoO_3 нагреванием при 450—800 °С в течение 50—110 ч.

Фазаобразование в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{—Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Zr}(\text{MoO}_4)_2$ изучали методом "пересекающихся разрезов" в субсолидусной области (450—600 °С) и в системе установлено образова-

* E-mail: chimitova_od@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения для $\text{Rb}_{4,7}\text{Nd}_{0,7}\text{Zr}_{1,3}(\text{MoO}_4)_6$

M	1580,90	$\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$	13,551
$T, \text{К}$	293(2)	Размер кристалла, мм	$0,12 \times 0,10 \times 0,08$
Сингония	Тригональная	Диапазон θ , град.	2,43—32,57
Простр. группа	$R\bar{3}c$	N_1/N_2^*	12430 / 1574; [$R(\text{int}) = 0,0369$]
$a, c, \text{Å}$	10,7561(2), 38,7790(12)	N_3^*	58
$V, \text{Å}^3$	3885,41(16)	GOOF для F^2	1,239
Z	6	R (для N_4^*)	$R1 = 0,0356$; $wR2 = 0,1081$; $N1 = 1345$
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,054	R (для N_2)	$R1 = 0,0452$; $wR2 = 0,1142$

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

ние тройных молибдатов состава 5:1:2, 1:1:1 и 2:1:4. Достижение равновесия контролировали рентгенографически (дифрактометр Advance D8 фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором).

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы тройного молибдата рубидия—неодима—циркония, симметрия и размеры элементарной ячейки которых указывали на принадлежность их к структурному типу соединений состава 5:1:2. В качестве растворителя использовали димолибдат рубидия [6—9]. Проведенное уточнение структуры по комплексу программ SHELXL-97 [10] подтвердило изоструктурность исследуемого молибдата соединениям $\text{Rb}_5\text{NdHf}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$. Полученное соединение $\text{Rb}_5\text{NdZr}(\text{MoO}_4)_6$ охарактеризовано колебательной спектроскопией (ИК и КР). Получены и проанализированы колебательные спектры соединения и проведены отнесения полос.

Экспериментальный массив рентгеновских отражений для рентгеноструктурного исследования получили при съемке монокристалла на автодифрактометре Bruker X8 APEX, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором по стандартной методике при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики, некоторые дополнительные детали эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. Выбор centrosymmetric пространственной группы $R\bar{3}c$ сделали на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами.

В процессе уточнения структуры было выявлено, что атомы Nd и Zr статистически размещаются по двум позициям. С учетом этого провели окончательное уточнение координатных и тепловых параметров структуры. Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{Å}^2 \times 10^3$, $U_{\text{экр}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$) в структуре $\text{Rb}_{4,7}\text{Nd}_{0,7}\text{Zr}_{1,3}(\text{MoO}_4)_6$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экр}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экр}}$
M(1)*	0	0	0	23(1)	O(1)	1766(5)	351(5)	360(1)	35(1)
M(2)*	0	0	2500	13(1)	O(2)	4847(4)	2318(4)	519(1)	22(1)
Mo(1)	3522(1)	592(1)	336(1)	18(1)	O(3)	3571(5)	-821(5)	539(1)	29(1)
Rb(1)*	0	0	3532(1)	22(1)	O(4)	3933(5)	592(6)	-93(1)	35(1)
Rb(2)	3882(1)	0	2500	37(1)					

* M(1) = 0,6Nd + 0,4Zr; M(2) = 0,1Nd + 0,9Zr, Rb(1) = 0,85Rb.

Т а б л и ц а 3

Основные межкатионные расстояния в структуре $Rb_{4,7}Nd_{0,7}Zr_{1,3}(MoO_4)_6$

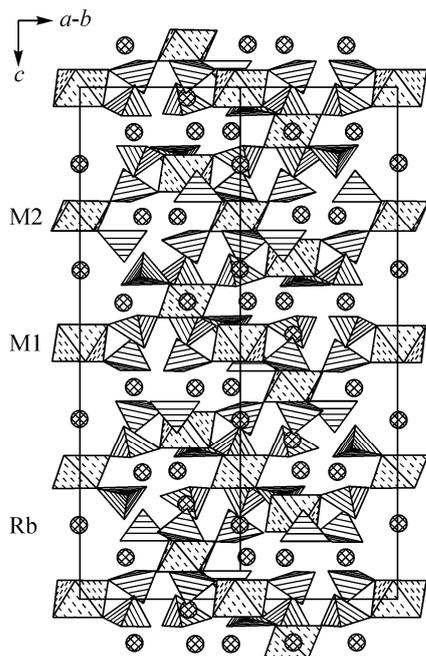
Mo(1)-тетраэдр		Nd,Zr-октаэдр		Кратчайшие межкатионные расстояния	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Mo(1)—O(4)	1,723(5)	M(1)—O(1)	$2,231(5) \times 6$	Mo(1)—Mo(1)'	3,927(5)
Mo(1)—O(3)	1,734(5)	M(2)—O(2)	$2,092(4) \times 6$	Mo(1)—Mo(1)''	4,376(3)
Mo(1)—O(1)	1,776(5)	Rb(1)-девятивершинник		Mo(1)—Rb(1)	3,802(3)
Mo(1)—O(2)	1,826(4)	Rb(1)—O(3)	$2,902(5) \times 3$	Mo(1)—Rb(1)'	4,159(1)
$\langle Mo(1)—O \rangle$	1,765	Rb(1)—O(4)	$2,972(5) \times 3$	Mo(1)—Rb(2)	3,921(2)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Rb(1)—O(2)	$3,258(4) \times 3$	Mo(1)—Rb(2)'	3,939(2)
O(4)—Mo(1)—O(3)	108,5(3)	Rb(2)-полиэдр		Mo(1)—M(1)	3,747(2)
O(4)—Mo(1)—O(1)	107,7(3)	Rb(2)—O(4)	$2,937(5) \times 2$	Mo(1)—M(2)	3,726(2)
O(3)—Mo(1)—O(1)	110,2(2)	Rb(2)—O(3)	$3,077(5) \times 2$	M(2)—Rb(1)	4,000(4)
O(4)—Mo(1)—O(2)	107,7(2)	Rb(2)—O(2)	$3,167(4) \times 2$	M(2)—Rb(2)	4,176(1)
O(3)—Mo(1)—O(2)	111,4(2)	Rb(2)—O(1)	$3,368(5) \times 2$	Rb(1)—Rb(2)	4,142(2)
O(1)—Mo(1)—O(2)	111,2(2)	Rb(2)—O(3)'	$3,391(5) \times 2$		
$\langle O—Mo(1)—O \rangle$	109,45	Rb(2)—O(1)'	$3,471(5) \times 2$		

В кристаллической структуре исследуемого молибдата оба сорта атомов Mo имеют тетраэдрическую кислородную координацию с разбросом индивидуальных расстояний Mo—O в пределах 1,723(5)—1,826(4) Å при среднем расстоянии 1,765 Å, близком к стандартному [11]. Изменение этих расстояний обусловлено различной координацией атомов O катионами Rb, Nd, Zr и сравнимо с таковыми в других аналогичного состава и типа структурах [6—9].

Как указывалось выше, в данной структуре, как и в структурах ее аналогов, установлено статистическое заселение позиций M(1) и M(2) атомами неодима и циркония. В данном случае разница в величинах расстояний M—O (2,231 и 2,092 Å) указывает на то, что в структуре позицию M(1) предпочтительно занимают более крупные катионы, а именно Nd^{3+} . Ориентируясь на величины ионных радиусов катионов [12], качественное согласование размера октаэдра и коэффициента заполнения атомами Nd и Zr позиций M приводит к следующему: в особой точке на инверсионной оси (позиция M(1)) размещаются приблизительно $0,6Nd + 0,4Zr$, а в точке пересечения осей 2 и 3 (позиция M(2)) размещаются атомы $0,1Nd + 0,9Zr$. Обе позиции октаэдрически координированы атомами кислорода и имеют по шесть одинаковых расстояний M(1)—O и M(2)—O, равных 2,231(5) и 2,092(4) Å соответственно. Эти расстояния удовлетворительно согласуются с усредненными расстояниями (в принятой пропорции) Nd—O и Zr—O (оба атома с КЧ 6) в структурах [13, 14]. В результате согласования размеров ионных радиусов катионов и электронейтральности формулы приходим к следующему составу исследованного молибдата: $Rb_{4,7}Nd_{0,7}Zr_{1,3}(MoO_4)_6$, отличающемуся от стехиометрического состава. Октаэдрические позиции, статистически заполненные атомами циркония и неодима, приобретают избыток циркония и дефицит неодима. Рубидий, расположенный в крупных полостях, также находится в дефиците.

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 2,902(5), 2,972(5) и 3,258(4) Å. Координационный полиэдр атома Rb(2), занимающего позицию на оси 2, составляют три пары более близких атомов O (Rb—O 2,937(5)—3,167(4) Å) и три пары более удаленных (Rb—O 3,368(5)—3,471(5) Å), в целом образующих 12-вершинник. Форма и размер Rb-полиэдров близки к таковым в ранее исследованных структурах [7, 9, 15].

Кристаллическая структура исследованного молибдата $Rb_{4,7}Nd_{0,7}Zr_{1,3}(MoO_4)_6$ представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся Mo-тетра-



Смешанный каркас из тетраэдров MoO_4 и двух сортов октаэдров $(\text{Nd,Zr})\text{O}_6$ в кристаллической структуре $\text{Rb}_{4.7}\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{MoO}_4)_6$, проекция на плоскость (110). Заштрихованными кружками изображены атомы Rb

эдров и двух сортов октаэдров, соединенных друг с другом через общие O-вершины (см. рисунок). В больших полостях каркаса, который практически аналогичен рассмотренным ранее в [6—9, 15], размещаются два сорта катионов рубидия. Эти Rb-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения, что обеспечивает условия для быстрого ионного транспорта катионов с подходящими ионными радиусами.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований № 04-03-32714а и № 08-08-00958а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорганические материалы. – 2003. – **39**, № 10. – С. 1177.
2. Асабина Е.А., Петьков В.И., Гобечиг Е.Р. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 1. – С. 45.
3. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др. // Там же. – 2006. – **51**, № 10. – С. 1677.
4. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. структурной химии. – 2008. – **49**, № 1. – С. 58.
5. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 11. – С. 2063.
6. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др. // Журн. неорганической химии. – 2005. – **50**, № 8. – С. 1240.
7. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. // Там же. – 2006. – **51**, № 5. – С. 866.
8. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Там же. – 2007. – **52**, № 5. – С. 815.
9. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 11. – С. 2063.
10. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. – Germany, University of Goettingen, 1997.
11. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**. – P. 751.
13. Hwang M.S., Hong H.Y.-P. // Ibid. – 1987. – **C43**. – P. 1241.
14. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Пасечнюк Н.П. // Кристаллогр. – 1977. – **22**, № 6. – С. 1191.
15. Солодовников С.Ф., Балсанова Л.В., Базаров Б.Г. и др. // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 7. – С. 1197.