

УДК 546.776'35'34'442':548.73

ПОСВЯЩАЕТСЯ Р.Ф. КЛЕВЦОВОЙ

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМЕ Na_2MoO_4 — MgMoO_4 И СТРОЕНИЕ ТРИКЛИННЫХ $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ И $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$ **С.Ф. Солодовников^{1,2}, З.А. Солодовникова¹, И.А. Гудкова¹, Е.С. Золотова¹, В.Н. Юдин^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: solod@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 27 декабря 2012 г.

В образцах системы Na_2MoO_4 — MgMoO_4 , закаленных на воздухе от 600 °С, рентгенографически зафиксированы два двойных молибдата переменного состава: моноклинный аллюодитоподобный $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,35$) и триклинный $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0,10 \leq y \leq 0,40$), изоструктурный ранее изученному $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Натрий-магниевый молибдат структурного типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ в этой системе не обнаружен. Методом спонтанной раствор-расплавной кристаллизации получены кристаллы и определены структуры двух триклинных двойных молибдатов структурного типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$), содержащих магний и марганец. Результаты уточнения заселенности позиций позволили определить состав исследованных кристаллов: для соединения с магнием $(\text{Na})_{0,5}(\text{Na}_{0,255}\square_{0,745})(\text{Na}_{0,755}\text{Mg}_{0,245})\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ или $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ ($a = 6,9577(1)$, $b = 8,6330(2)$, $c = 10,2571(2)$ Å, $\alpha = 106,933(1)$, $\beta = 104,864(1)$, $\gamma = 103,453(1)^\circ$, $R = 0,0188$); для соединения с марганцем $(\text{Na})_{0,5}(\text{Na}_{0,33}\square_{0,67})(\text{Na}_{0,83}\text{Mn}_{0,17})\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ или $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$ ($a = 7,0778(2)$, $b = 8,8115(2)$, $c = 10,4256(2)$ Å, $\alpha = 106,521(1)$, $\beta = 105,639(3)$, $\gamma = 103,233(1)^\circ$, $R = 0,0175$). Переопределена структура $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ и показано, что в действительности она отвечает составу $\text{Na}_{1,40}\text{Mg}_{2,30}(\text{MoO}_4)_3$.

Ключевые слова: натрий, магний, марганец, двойные молибдаты, нестехиометрия, область гомогенности, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные молибдаты натрия и двухвалентных металлов [1—3] могут представлять интерес как перспективные материалы с повышенной ионной проводимостью [4, 5] и люминесцентными свойствами [6]. Фазообразование и строение двойных молибдатов в системах Na_2MoO_4 — $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) достаточно подробно описано в литературе [1—3, 7—18]. Согласно литературным данным, в этих системах образуются соединения трех структурных типов: 1) моноклинные двойные молибдаты (системы с $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) типа аллюодита $(\text{Na}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca})(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Li})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_3$ [19]; 2) соединения с $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ типа ромбического $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [20] или лайонсита $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ [21]; 3) фазы с $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$, изоструктурные триклинному $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [15]. Расхождения в данных разных авторов связаны главным образом с различием составов полученных фаз и их интерпретацией со структурной точки зрения. Так, для триклинных фаз предложены составы $\text{Na}_2M_4(\text{MoO}_4)_5$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}$) [10, 13], $\text{Na}_2M_5(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$) [15] и $\text{Na}_{0,5}\text{Zn}_{2,75}(\text{MoO}_4)_3$ [16]. Более того, этим соединениям изоструктурны $\text{Ag}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$) [22—24]. Это указывает на переменный состав образующихся соединений, который был подтвер-

жден нами при изучении фаз системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MnMoO}_4$ [18], где было показано образование $\text{Na}_{4-2x}\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 < x < 0,50$ при $650\text{ }^\circ\text{C}$) типа аллюодита, $\text{Na}_{2-2y}\text{Mn}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0,19 < y < 0,28$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$) типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{2-2z}\text{Mn}_{2+z}(\text{MoO}_4)_3$ ($0,13 < z < 0,37$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$) типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. Однако для других аналогичных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$ надежные данные о составе и строении двойных молибдатов до сих пор отсутствуют. В наибольшей степени это касается триклинных фаз, для которых сведения о составах наиболее противоречивы.

Задачей настоящей работы являлось уточнение состава натрий-магниевых молибдатов по рентгенографическим данным и кристаллического строения триклинных фаз в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали предварительно прокаленные при $600\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) и $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ч) или $\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ч). Фазообразование и области гомогенности двойных молибдатов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MgMoO}_4$ в предполагаемых областях существования соединений $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ изучали на образцах, приготовленных с шагом $\Delta x = \Delta y = 0,1$ в интервале $0 \leq x, y \leq 0,5$, которые затем ступенчато отжигали на воздухе через $50\text{ }^\circ\text{C}$ в интервале $450\text{—}650\text{ }^\circ\text{C}$. Продолжительность прокаливания образцов на воздухе при каждой температуре составляла не менее 150 ч.

Контроль синтеза, определение фазовых границ и характеризацию полученных образцов проводили методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град./мин), параметры элементарных ячеек уточняли по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [25].

Кристаллы двойных молибдатов получали спонтанной кристаллизацией с использованием в качестве шихты как смеси Na_2MoO_4 и MgMoO_4 (MnMoO_4), так и спеченной керамики соединений. Растворителями служили $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{MoO}_3$. 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 расплавленных смесей $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{MnMoO}_4 + 2\text{MoO}_3$ после суточной выдержки при $660\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 2—4 град./ч до $450\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$.

Параметры элементарных ячеек и интенсивности дифракционных отражений для определения структур натрий-магниевого и натрий-марганцевого молибдатов измерены на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD при комнатной температуре по стандартной методике (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование с шагом $\Delta\phi = 0,5^\circ$). Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнены с помощью комплекса программ SHELX97 [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование в двойных системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}$) подробно описано в литературе [2, 3, 8, 10, 13, 15, 18, 27] (см. введение), поэтому главное внимание было сосредоточено на уточнении состава натрий-магниевых молибдатов по рентгенографическим данным.

В образцах, закаленных на воздухе от $600\text{ }^\circ\text{C}$, рентгенографически зафиксированы два типа фаз переменного состава: моноклинный аллюодитоподобный двойной молибдат $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ и фаза $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$, изоструктурная триклинному $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [15]. Протяженность областей гомогенности полученных фаз при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ оценивали рентгенографически как по изменению параметров их кристаллических решеток (табл. 1), так и по исчезновению примесных линий. Найденные таким образом пределы изменения состава: для моноклинного $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,35$ или 55—65 мол.% Na_2MoO_4) и для триклинного $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ ($0,10 \leq y \leq 0,40$ или 20—30 мол.% Na_2MoO_4). Оцененные погрешности определения границ изменения x и y составляют 0,02—0,03 ($\pm 0,7\text{—}1,0$ мол.%). Попытки приготовить натрий-магниевый молибдат структурного типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ продолжи-

Т а б л и ц а 1

Параметры и объемы элементарных ячеек, измеренные и вычисленные плотности двойных молибдатов натрия и магния типа аллюодита и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$, закаленных от 600 °С

| Состав образца | Параметры элементарной ячейки | | | | Z | V, Å ³ | d(выч), г/см ³ | |
|--|-------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|---|-------------------|---------------------------|------|
| | a, Å | b, Å | c, Å | α, β, γ, град. | | | изм. | выч. |
| Фаза со структурой аллюодита (пр. гр. C2/c) | | | | | | | | |
| $\text{Na}_{4,0}\text{Mg}_{1,0}(\text{MoO}_4)_3^*$ | 12,659(2) | 13,594(3) | 7,163(1) | 112,42(2) | 4 | 1140 | — | 3,48 |
| $\text{Na}_{3,8}\text{Mg}_{1,1}(\text{MoO}_4)_3$ | 12,683(3) | 13,595(3) | 7,156(2) | 112,39(2) | 4 | 1141 | — | 3,46 |
| $\text{Na}_{3,6}\text{Mg}_{1,2}(\text{MoO}_4)_3$ | 12,684(2) | 13,574(2) | 7,136(2) | 112,30(2) | 4 | 1137 | 3,44 | 3,46 |
| $\text{Na}_{3,4}\text{Mg}_{1,3}(\text{MoO}_4)_3$ | 12,709(2) | 13,538(3) | 7,115(1) | 112,04(2) | 4 | 1135 | — | 3,45 |
| $\text{Na}_{3,2}\text{Mg}_{1,4}(\text{MoO}_4)_3^{**}$ | 12,720(2) | 13,499(3) | 7,110(2) | 112,15(2) | 4 | 1131 | — | 3,45 |
| Фаза со структурой типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ (пр. гр. P1̄) | | | | | | | | |
| $\text{Na}_{1,8}\text{Mg}_{2,1}(\text{MoO}_4)_3^{***}$ | 6,969(2) | 8,659(2) | 10,274(2) | 106,91(3) 104,91(3) 103,56(2) | 2 | 540,2 | — | 3,52 |
| $\text{Na}_{1,6}\text{Mg}_{2,2}(\text{MoO}_4)_3$ | 6,967(2) | 8,653(2) | 10,263(2) | 106,86(3) 104,90(3) 103,47(2) | 2 | 539,6 | 3,51 | 3,51 |
| $\text{Na}_{1,4}\text{Mg}_{2,3}(\text{MoO}_4)_3$ | 6,950(1) | 8,634(1) | 10,256(2) | 106,89(3) 104,87(2) 103,40(1) | 2 | 537,0 | — | 3,51 |
| $\text{Na}_{1,2}\text{Mg}_{2,4}(\text{MoO}_4)_3^{****}$ | 6,964(2) | 8,611(2) | 10,254(2) | 106,72(2) 104,78(3) 103,27(2) | 2 | 538,2 | — | 3,49 |

* Примесь Na_2MoO_4 .

** $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$.

*** Примесь фазы типа аллюодита.

**** Примесь MgMoO_4 .

тельным (от 100 до 300 ч) отжигом триклинного $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ при 300—450 °С были безуспешны. В раствор-расплавных опытах эта фаза также не зафиксирована, что согласуется с данными [13, 27].

Результаты проведенного исследования натрий-магниевых молибдатов подтверждают литературные данные по системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MgMoO}_4$ [13, 27] в отношении образования двух двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ типа аллюодита и $\text{Na}_{2-2y}\text{Mg}_{2+y}(\text{MoO}_4)_3$ типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ и однозначно доказывают их нестехиометрический характер. Однако наши данные существенно расходятся с литературными в отношении составов обеих фаз ($x = 0,20$ [13], $0 \leq x \leq 0,20$ [27]; $y = 0,40$ [13], $y = 0,50$ [15], $0,40 \leq y \leq 0,50$ [27]), показывая более значительную протяженность областей гомогенности. Также установлено, что ранее найденный Р.Ф. Клевцовой с сотр. по результатам РСА состав $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [15] для триклинной фазы лежит за пределами области гомогенности, что показывает неточность или неполноту структурной модели, найденной в [15].

Чтобы не зависеть от данных $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [15], расшифровку структуры выращенного нами кристалла триклинного 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

Данные рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$

| | $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ | $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$ |
|---|--|--|
| Состав кристалла | $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ | $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$ |
| Сингония | Триклинная | Триклинная |
| Пространственная группа | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{Å}; \alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$ | 6,9577(1), 8,6330(2), 10,2571(2); 106,933(1), 104,864(1), 103,453(1) | 7,0778(2), 8,8115(2), 10,4256(2); 106,521(1), 105,639(1), 103,233(1) |
| $V, \text{Å}^3; Z$ | 537,27(2); 2 | 566,45(2); 2 |
| $d(\text{выч}), \text{г/см}^3$ | 3,517 | 3,735 |
| $\rho(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$ | 3,698 | 5,687 |
| Размеры кристалла, мм | 0,10×0,10×0,08 | 0,08×0,06×0,04 |
| Дифрактометр, тип сканирования | X8 Apex, $\Delta\varphi = 0,5^\circ$ | X8 Apex, $\Delta\varphi = 0,5^\circ$ |
| 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 / использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$ | 4760 / 2601 [$R(\text{int}) = 0,0203$] | 4992 / 2769 [$R(\text{int}) = 0,0203$] |
| Число уточняемых параметров p | 185 | 185 |
| Коэффициент экстинкции | 0,0117(9) | 0,0090(6) |
| Добротность подгонки $S = [\sum w(F_{\text{экс}}^2 - F_{\text{выч}}^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$ | 1,092 | 1,151 |
| $R(F)$ и $wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$ | 0,0188 и 0,0495 | 0,0175 и 0,0440 |
| $R(F)$ и $wR(F^2)$ для всех отражений | 0,0195 и 0,0499 | 0,0182 и 0,0443 |
| Экстремумы $\Delta\rho, \text{e}/\text{Å}^3$ | 1,140 / -1,015 | 0,583 / -0,679 |

синтезов электронной плотности. Полученная модель структуры была уточнена в изотропном приближении до $R = 0,0353$. Дальнейший ход расшифровки структуры контролировали сравнением с изоструктурным $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [15] (с учетом другой установки кристаллов). На этом этапе в дополнение к статистически занятой позиции (Na, Mg) с тригонально-бипирамидальной кислородной координацией из разностного синтеза $\Delta\rho(xyz)$ выявлена еще одна, неполностью занятая позиция атомов натрия, Na(2), которая пропущена в работе [15], но оказалась аналогичной положению Ag(3) в структуре $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [22]. Согласованное варьирование заселенностей позиций (Na, Mg) и Na(2) было включено в последующие расчеты, которые выполняли с учетом требования электронейтральности структуры. Уточнение такой модели структуры сначала в изотропном ($R = 0,0307$), а затем анизотропном приближениях дало $R = 0,0211$. Уточнение окончательной модели структуры с поправкой на смещение атома Na(1) из 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 $R = 0,0175$.

Сводка финальных данных РСА для обоих соединений приведена в табл. 2, полученные значения позиционных параметров и эквивалентных изотропных атомных смещений базисных атомов для обеих структур даны в табл. 3, основные межатомные расстояния — в табл. 4. Значения анизотропных температурных факторов можно получить у авторов. Полученная кристаллографическая информация депонирована в Базе данных кристаллических структур неорганических соединений (ICSD) под номерами CSD 423175 и CSD 423176 по адресу Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, (fax: (49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz.karlsruhe.de).

Т а б л и ц а 3

Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры
 базисных атомов $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$ *

| 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(1)* | 1 | 0,38607(3) | -0,09288(3) | 0,66617(2) | 0,01181(6) |
| Mo(2) | 1 | 0,28553(3) | 0,33562(3) | 0,74005(2) | 0,01222(7) |
| Mo(2)* | 1 | 0,28404(3) | 0,33823(3) | 0,73607(2) | 0,01213(7) |
| Mo(3) | 1 | 0,09511(3) | 0,25888(3) | 0,13018(2) | 0,01489(8) |
| Mo(3)* | 1 | 0,09703(3) | 0,26129(3) | 0,013033(2) | 0,01490(7) |
| Mg(1) | 1 | 0,5414(1) | 0,1993(1) | 0,0169(1) | 0,0128(2) |
| Mn(1)* | 1 | 0,54363(6) | 0,20449(5) | 0,01853(1) | 0,01330(9) |
| Mg(2) | 1 | 0,1234(1) | 0,0444(1) | 0,3960(1) | 0,0136(2) |
| Mn(2)* | 1 | 0,12269(6) | 0,04422(5) | 0,39240(4) | 0,01335(9) |
| M(3) | 0,245(3)Mg + 0,755(3)Na | 0,2132(2) | -0,2910(2) | 0,1971(1) | 0,0239(3) |
| M(3)* | 0,171(2)Mn(3) + 0,829(1)Na(3) | 0,2117(1) | -0,2945(1) | 0,1995(1) | 0,0224(3) |
| Na(1) | 0,5 | 0,471(2) | 0,495(3) | 0,483(2) | 0,033(2) |
| Na(1)* | 0,5 | 0,483(6) | 0,496(4) | 0,483(2) | 0,0354(3) |
| Na(2) | 0,255(3) | 0,034(1) | -0,5439(9) | 0,4443(8) | 0,052(2) |
| Na(2)* | 0,329(3) | 0,0331(8) | -0,5419(6) | 0,4413(5) | 0,048(1) |
| O(1) | 1 | 0,3221(4) | -0,3101(3) | 0,5769(2) | 0,0264(5) |
| O(1)* | 1 | 0,3266(4) | -0,3050(3) | 0,5782(2) | 0,0290(5) |
| O(2) | 1 | 0,4196(3) | -0,0578(2) | 0,8524(2) | 0,0139(3) |
| O(2)* | 1 | 0,4218(3) | -0,0555(2) | 0,8496(2) | 0,0160(4) |
| O(3) | 1 | 0,1712(3) | -0,0307(3) | 0,5790(2) | 0,0155(4) |
| O(3)* | 1 | 0,1774(3) | -0,0293(2) | 0,5815(2) | 0,0160(4) |
| O(4) | 1 | 0,6209(3) | 0,0092(3) | 0,6487(2) | 0,0198(4) |
| O(4)* | 1 | 0,6183(3) | 0,0120(3) | 0,6508(2) | 0,0198(4) |
| O(5) | 1 | 0,0350(3) | 0,2230(3) | 0,7342(2) | 0,0201(4) |
| O(5)* | 1 | 0,0388(3) | 0,2267(2) | 0,7302(2) | 0,0187(4) |
| O(6) | 1 | 0,3345(3) | 0,5531(3) | 0,8277(2) | 0,0237(4) |
| O(6)* | 1 | 0,3253(4) | 0,5501(3) | 0,8183(2) | 0,0275(5) |
| O(7) | 1 | 0,4806(3) | 0,2688(3) | 0,8383(2) | 0,0198(4) |
| O(7)* | 1 | 0,4798(3) | 0,2779(3) | 0,8359(2) | 0,0214(4) |
| O(8) | 1 | 0,2824(3) | 0,2948(3) | 0,5599(2) | 0,0191(4) |
| O(8)* | 1 | 0,2793(3) | 0,2986(2) | 0,5582(2) | 0,0200(4) |
| O(9) | 1 | -0,1531(3) | 0,2352(3) | 0,0072(2) | 0,0216(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(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(11)* | 1 | 0,0601(4) | 0,1468(3) | 0,2388(3) | 0,0390(6) |
| O(12) | 1 | 0,2292(5) | 0,4734(4) | 0,2401(3) | 0,0554(9) |
| O(12)* | 1 | 0,2321(5) | 0,4688(3) | 0,2467(3) | 0,0477(7) |

* Координаты атомов относятся к структуре $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$.

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

Основные межзатомные расстояния (Å) в структурах $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$ *

| Mo(1)-тетраэдр | | Mo(2)-тетраэдр | | Mo(3)-тетраэдр | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Mo(1)—O(1) | 1,715(2) 1,723(2)* | Mo(2)—O(6) | 1,735(2) 1,735(2)* | Mo(3)—O(12) | 1,735(3) 1,744(2)* |
| Mo(1)—O(4) | 1,768(2) 1,764(2)* | Mo(2)—O(5) | 1,764(2) 1,764(2)* | Mo(3)—O(10) | 1,739(2) 1,740(2)* |
| Mo(1)—O(2) | 1,781(2) 1,781(2)* | Mo(2)—O(8) | 1,771(2) 1,776(2)* | Mo(3)—O(11) | 1,756(2) 1,747(2)* |
| Mo(1)—O(3) | 1,803(2) 1,798(2)* | Mo(2)—O(7) | 1,787(2) 1,778(2)* | Mo(3)—O(9) | 1,784(2) 1,779(2)* |
| ⟨Mo(1)—O⟩ | 1,767 1,767* | ⟨Mo(2)—O⟩ | 1,764 1,763* | ⟨Mo(3)—O⟩ | 1,754 1,753* |
| M(1)-октаэдр | | M(2)-октаэдр | | M(3)**-тригональная бипирамида | |
| M(1)—O(10) | 2,053(2) 2,115(2)* | M(2)—O(11) | 1,989(2) 2,050(2)* | M(3)—O(5) | 2,163(2) 2,231(2)* |
| M(1)—O(7) | 2,063(2) 2,149(2)* | M(2)—O(4) | 2,066(2) 2,132(2)* | M(3)—O(12) | 2,224(4) 2,302(2)* |
| M(1)—O(2) | 2,069(2) 2,160(2)* | M(2)—O(3) | 2,112(2) 2,192(2)* | M(3)—O(7) | 2,226(2) 2,289(2)* |
| M(1)—O(6) | 2,075(2) 2,137(2)* | M(2)—O(8) | 2,130(2) 2,206(2)* | M(3)—O(9) | 2,243(2) 2,284(2)* |
| M(1)—O(9) | 2,108(2) 2,186(2)* | M(2)—O(3') | 2,132(2) 2,210(2)* | M(3)—O(4) | 2,295(2) 2,343(2)* |
| M(1)—O(2') | 2,168(2) 2,253(2)* | Mg(2)—O(5) | 2,143(2) 2,206(2)* | ⟨M(3)—O⟩ | 2,230 2,290* |
| ⟨M(1)—O⟩ | 2,089 2,167* | ⟨M(2)—O⟩ | 2,094 2,166* | | |
| Na(1)-октаэдр | | | | Na(2)-полиэдр | |
| Na(1)—O(1) | 2,29(2) 2,40(3)* | Na(1)—O(1') | 2,44(2) 2,44(3)* | Na(2)—O(1) | 2,250(6) 2,330(5)* |
| Na(1)—O(8) | 2,37(2) 2,39(3)* | Na(1)—O(12) | 2,55(1) 2,53(2)* | Na(2)—O(1') | 2,425(7) 2,517(5)* |
| Na(1)—O(8')* | 2,41(2) 2,44(3)* | Na(1)—O(12') | 2,96(1) 2,88(2)* | Na(2)—O(8) | 2,715(8) 2,729(6)* |
| | | ⟨Na(1)—O⟩ | 2,50 2,51* | Na(2)—O(12) | 2,795(8) 2,774(6)* |
| | | | | Na(2)—O(11) | 2,919(8) 3,031(6)* |
| | | | | ⟨Na(2)—O⟩ | 2,621 2,676* |

* Межатомные расстояния относятся к структуре $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$.

** $M(3) = 0,245(3)\text{Mg} + 0,755(3)\text{Na}$ для структуры $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ и $M(3) = 0,171(2)\text{Mn} + 0,829(1)\text{Na}$ для структуры $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$.

Результаты согласованного уточнения заселенностей позиций (Na, *M*) (*M* = Mg, Mn) и Na(2) позволили определить состав исследованных кристаллов: для соединения с магнием $(\text{Na})_{0,5}(\text{Na}_{0,255}\square_{0,745})(\text{Na}_{0,755}\text{Mg}_{0,245})\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ или $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$; для соединения с марганцем $(\text{Na})_{0,5}(\text{Na}_{0,33}\square_{0,67})(\text{Na}_{0,85}\text{Mn}_{0,14})\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ или $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$, где квадратиком обозначена катионная вакансия. Найденное содержание элементарных ячеек подтверждается согласием монокристалльных данных с изменением параметров решеток обоих триклинных двойных молибдатов от состава (см. табл. 1 и 2, а также [18]).

В изученных структурах все атомы располагаются в общих положениях, хотя позиции Na(1) близки к центрам инверсии. Три кристаллографически различных атома молибдена имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с близкими значениями средних расстояний Mo—O 1,753—1,767 Å, при этом наибольшая степень деформации наблюдается у Mo(1)O₄-тетраэдров (см. табл. 4). Атомы *M*(1) и *M*(2) (*M* = Mg, 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* = Mg и 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 самые далекие расстояния Na(1)—O, координация атомов Na(1) сводится к тетрагонально-пирамидальной. В изоструктурных Na₂Mg₅(MoO₄)₆ [15] и Na_{0,5}Zn_{2,75}(MoO₄)₃ [16] для аналогичных центросимметричных NaO₆-октаэдров разброс расстояний составляет 2,35—2,38—2,73 Å и 2,30—2,37—2,96 Å соответственно, что указывает на фактическую плоскочастную координацию натрия. Найденный нами сдвиг атомов Na(1) из центра симметрии можно объяснить слишком "тесной" координацией для натрия в этом положении, который смещается в позицию с более высоким КЧ 5. Весьма неравномерным является кислородное окружение Na(2), аналогичное координации Ag(3) в Ag₂Zn₂(MoO₄)₃ [22], которое по своей форме промежуточно между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой, причем атомы Na(2) близки к грани O(1)O(1')O(12).

На рис. 1 представлен общий вид структуры Na_{1,51}Mg_{2,245}(MoO₄)₃ в полиэдрах, где хорошо видны сквозные каналы с атомами Na и центросимметричные пары соединенных по ребрам Mg(1)O₆- и Mg(2)O₆-октаэдров. Эти пары октаэдров соединяются тригональными бипирамида-

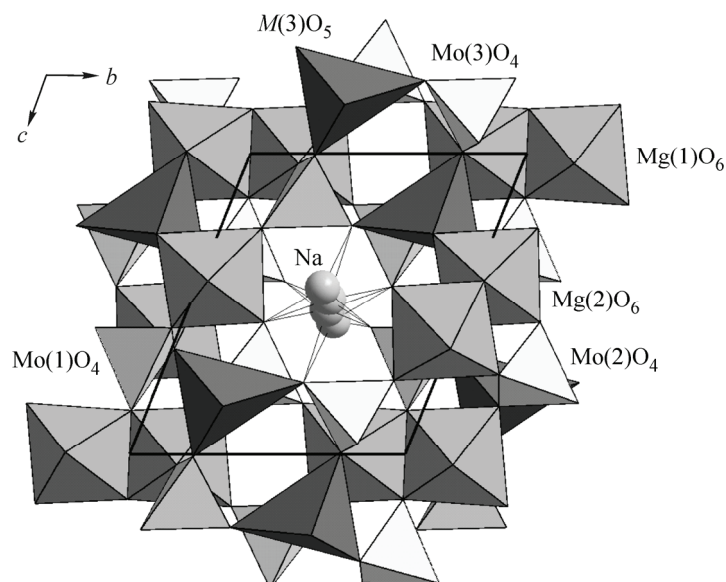


Рис. 1. Проекция структуры Na_{1,51}Mg_{2,245}(MoO₄)₃ вдоль оси *a*

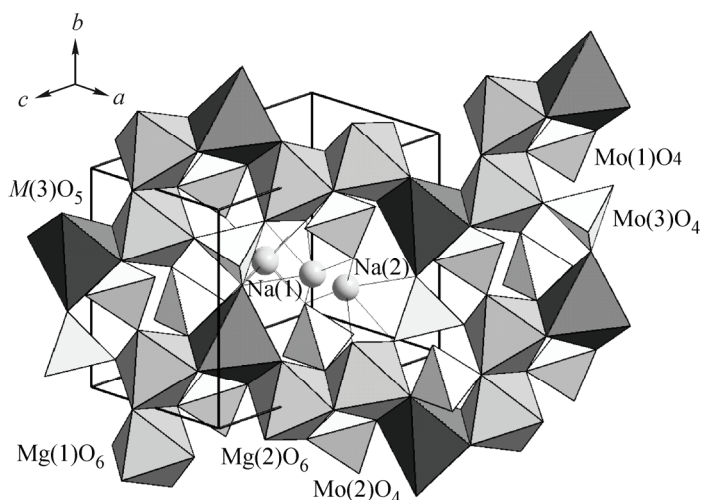


Рис. 2. Зигзагообразные ленты из MgO_6 -октаэдров и $(\text{Na}, \text{Mg})\text{O}_5$ -бипирамид в структуре $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ в проекции на плоскость (101)

ми $(\text{Na}, \text{Mg})\text{O}_5$ в зигзагообразные ленты (рис. 2), тянущиеся вдоль направления $[\bar{1}01]$. Ленты, трансляционно идентичные вдоль оси b , объединяются через $\text{Mo}(2)\text{O}_4$ - и $\text{Mo}(3)\text{O}_4$ -тетраэдры в своеобразные слои (см. рис. 2), параллельные (101). Эти слои связаны в трехмерный каркас через общие вершины MoO_4 -тетраэдров всех трех сортов.

Завершая обсуждение структур $\text{Na}_{1,51}\text{Mg}_{2,245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1,66}\text{Mn}_{2,17}(\text{MoO}_4)_3$, следует еще раз обратить внимание на составы изотипных им $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [15], $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [22] и $\text{Na}_{0,5}\text{Zn}_{2,75}(\text{MoO}_4)_3$ [16]. Причины столь существенного расхождения формул четырех структурных аналогов связаны, на наш взгляд, не столько с фактически разным содержанием элементарных ячеек, сколько с различием подходов к определению заселенностей статистически занятых позиций. В случае натрийсодержащих соединений весьма вероятен пропуск авторами [15, 16] позиции $\text{Na}(2)$, соответствующий пик электронной плотности которого в данной структуре не более половины кислородного.

Для прямой проверки этого предположения нами по данным, любезно предоставленным авторами [15], была заново уточнена структура фазы, которой ранее был приписан состав $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$. В ходе уточнения структуры действительно удалось обнаружить пропущенную авторами [15] дополнительную позицию атомов натрия, аналогичную положению $\text{Na}(2)$. Анизотропное уточнение, проведенное при учете электронейтральности модели структуры, привело к $R = 0,040$ и формуле $\text{Na}_{1,40}\text{Mg}_{2,30}(\text{MoO}_4)_3$, что хорошо согласуется с рентгенографическими данными (см. табл. 1). Полученные нами величины позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов для структуры $\text{Na}_{1,40}\text{Mg}_{2,30}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$) можно получить у авторов. Таким образом, с учетом полученного нами комплекса рентгенографических и рентгеноструктурных данных выведенную авторами [15] формулу $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ следует признать ошибочной.

В связи с этим вряд ли целесообразно называть обсуждаемый структурный тип этой химической формулой. Другими подходящими кандидатами являются структуры $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ [28] и минерала говардэвансита $\text{NaCu}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{VO}_4)_3$ [29], которым изоструктурны около двух десятков фосфатов, ванадатов и молибдатов. Однако детальное рассмотрение этих структур выходит за рамки настоящей работы.

В заключение авторы отдают дань памяти Р.Ф. Клевцовой, которой 22 октября 2013 г. исполнилось бы 85 лет. Она внесла большой вклад в кристаллохимию двойных молибдатов и вольфраматов, воспитала нескольких учеников. Среди них и авторы данной статьи, которые благодарны своему учителю и продолжают ее исследования.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / Отв. ред. Ю.И. Смолин. – Л.: Наука, 1986.
2. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп / Отв. ред. Ф.П. Алексеев. – М.: Наука, 1990.

3. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 6. – С. 145.
4. Grins J., Nygren M. // Solid State Ionics. – 1983. – **9-10**, N 2. – P. 859 – 862.
5. Kruglyashov A.L., Skou E.M. // Solid State Ionics. – 1988. – **28-30**. – P. 233 – 236.
6. Слепухин В.К., Кийко В.С., Жуковский В.М., Петросян Ю.Г. // Химия твердого тела: Сб. науч. тр. – Свердловск, 1978. – Вып. 2. – С. 151 – 155.
7. Ibers J.A., Smith G.W. // Acta Crystallogr. – 1964. – **17**, N 2. – P. 190 – 197.
8. Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. – 1971. – **16**, № 2. – С. 553 – 554.
9. Sabatier R., Vand G., Bouaziz R. // C. r. Acad. Sci. – 1971. – Ser. C, **273**, '15. – P. 891 – 893.
10. Ефремов В.А., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. – 1972. – **17**, № 7. – С. 2034 – 2039.
11. Ефремов В.А., Трунов В.К. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – **11**, № 2. – С. 273 – 277.
12. Ефремов В.А., Великодный Ю.А., Трунов В.К. // Кристаллография. – 1975. – **20**, № 2. – С. 287 – 292.
13. Ефремов В.А., Жуковский В.М., Петросян Ю.Г. // Журн. неорганической химии. – 1976. – **21**, № 1. – С. 209 – 213.
14. Ефремов В.А., Петросян Ю.Г., Жуковский В.М. // Журн. неорганической химии. – 1977. – **22**, № 1. – С. 175 – 179.
15. Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В. // Кристаллография. – 1980. – **25**, № 6. – С. 1148 – 1154.
16. Gicquel-Mayer C., Mayer M. // Rev. Chim. Mineral. – 1982. – **19**, N 2. – P. 91 – 98.
17. Клевцова Р.Ф., Борисов С.В., Близнюк Н.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 6. – С. 127 – 136.
18. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 1995. – **40**, № 2. – С. 305 – 311.
19. Moore P.B. // Amer. Mineral. – 1971. – **56**, N 11-12. – P. 1955 – 1975.
20. Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. // Кристаллография. – 1970. – **15**, № 4. – С. 710 – 715.
21. Hughes J.M., Starkey S.J., Malinconico M.L. et al. // Amer. Mineral. – 1987. – **72**. – P. 1000 – 1005.
22. Gicquel-Mayer C., Mayer M., Perez G. // Acta Crystallogr. – 1981. – **B37**, N 5. – P. 1035 – 1039.
23. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Хобракова Э.Т. // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 12. – С. 2066 – 2071.
24. Tsyrenova G.D., Solodovnikov S.F., Khaikina E.G. et al. // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**. – P. 2158 – 2167.
25. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
26. Sheldrich G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
27. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. и др. // Журн. неорганической химии. – 1989. – **34**, № 7. – С. 1837 – 1839.
28. Горбунов Ю.А., Максимов Б.А., Кабалов Ю.К., Иващенко А.Н., Мельников О.К., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. – 1980. – **254**, № 4. – С. 873 – 877.
29. Hughes J.M., Dresler J.W., Campana C.F., Malinconico M.L. // Amer. Mineral. – 1988. – **73**, N 1-2. – P. 181 – 186.