

*На правах рукописи*



КАДЫРОВА ЮЛИЯ МОНИРОВНА

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ  
НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ  
 $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  И  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$   
( $M$  – щелочной металл;  $R = In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al$ )**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Байкальском институте природопользования  
Сибирского отделения РАН

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Хайкина Елена Григорьевна**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Акимов Владлен Владимирович**  
кандидат химических наук, доцент  
**Батуева Ирина Сыдыповна**

**Ведущая организация:** ГОУ ВПО «Уральский  
государственный университет  
им. А.М. Горького»

Защита состоится «2» июня 2010 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.03. при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1. ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «30» апреля 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета Д.212.074.03,  
д.х.н., профессор

Л.Б. Белых

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Сложнооксидные соединения молибдена (VI) составляют основу многих материалов современных отраслей техники и являются удобными объектами для решения задач химии твердого тела. При этом накапливаемый экспериментальный материал, благодаря широким возможностям варьирования качественного и количественного составов, позволяет находить корреляции между строением, свойствами веществ и природой образующих их атомов, ионов и ионных группировок.

Значительная часть перспективных материалов получена на основе двойных молибдатов, выявленных в результате исследования фазовых равновесий в системах, содержащих одно- и трехвалентные металлы. Наиболее изученными среди них являются висмут- и лантаноидсодержащие системы. Сведения о подобных системах с участием молибдатов средних и малых по размеру трехзарядных катионов разрозненны и в ряде случаев противоречивы. Имеются указания и на сложность фазовых равновесий в некоторых из них. Ограниченность информации о фазообразовании в указанных системах затрудняет выработку целостного представления о характере фазовых равновесий в сложнооксидных системах, а также не позволяет сделать надежное заключение о количестве фаз, существующих в них, и тем самым препятствует корректному исследованию систем большей размерности.

Один из возможных путей получения новых материалов – создание более сложных по составу соединений и композиций. Усложнение состава представляет не только практический, но и теоретический интерес, позволяя устанавливать генетические связи между двойными и тройными соединениями. В настоящее время уделяется повышенное внимание синтезу и исследованию тройных молибдатов, содержащих различные комбинации одно- и поливалентных катионов. В то же время, к моменту начала выполнения настоящей работы (2004 г.) сведения об исследовании фазообразования в молибдатных системах, содержащих наряду с двумя разновеликими одновалентными катионами трехвалентный элемент, ограничивались, главным образом, результатами исследования систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Bi}, \text{Ln}, \text{Y}$ ), характеризующихся образованием значительного количества тройных молибдатов. Это давало основание предположить

существование сложных молибдатов и в подобных системах с другими трехзарядными катионами. Очевидно, что выявление и характеристика этих фаз позволят воссоздать более полную картину фазообразования в системах, содержащих молибдаты одно- и трехвалентных элементов.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научных исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН и на отдельных этапах была поддержана грантом РФФИ 08-03-00384 «Исследование влияния лития, натрия и других щелочных металлов на структурную и термическую стабилизацию тройных молибдатов и вольфраматов», а также программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 9.4 «Направленный синтез неорганических и металлсодержащих соединений, в том числе сложнооксидных соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI)».

**Цель настоящей работы** заключалась в установлении особенностей фазообразования в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  и  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M$  – щелочной металл;  $R = In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al$ ), получении и характеристике существующих в них соединений.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- изучение характера субсолидусных фазовых равновесий в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  и  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M$  – щелочной металл;  $R = In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al$ ), проведение триангуляции тройных солевых систем;
- синтез выявленных новых соединений и поли- и монокристаллическом состояниях, определение их структуры, кристаллографических и термических характеристик, исследование нелинейно-оптических и электрофизических свойств некоторых из них;
- установление влияния природы одно- и трехзарядных катионов на характер взаимодействия в изученных системах и свойства образующихся фаз.

**Научная новизна работы.** Впервые установлен факт частичной неквазибинарности большинства систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ;  $R = In, Sc, Fe, Cr, Al$ ), являющихся нестабильными разрезами тройных оксидных систем  $M_2O-MoO_3-R_2O_3$  либо в низкотемпературной области, либо при всех субсолидусных

температурах. Получено 11 новых двойных полимолибдатов  $M_3R\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , принадлежащих трем структурным типам, и по монокристалльным данным определено строение представителей каждого из них. Показано, что существование данного семейства полимолибдатов обуславливает сложный характер фазообразования в системах  $M_2\text{MoO}_4-R_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4-M_2\text{MoO}_4-R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}-\text{Cs}$ ,  $R = \text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ;  $M = \text{K}$ ,  $R = \text{In}$ ;  $M = \text{Cs}$ ,  $R = \text{Sc}$ ).

Впервые установлено субсолидусное строение систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4-M_2\text{MoO}_4-R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $R = \text{In}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ;  $M = \text{Cs}$ ,  $R = \text{Cr}$ ). Синтезированы новые тройные молибдаты составов  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_3$  ( $MR = \text{KIn}$ ,  $\text{KFe}$ ,  $\text{RbFe}$ ),  $\text{Li}_2\text{KFe}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{K}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ , а также выявлено новое семейство изоструктурных тройных молибдатов  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$  ( $MR = \text{CsFe}$ ,  $\text{CsGa}$ ,  $\text{CsAl}$ ,  $\text{RbGa}$ ,  $\text{RbAl}$ ,  $\text{TlAl}$ ). Получены монокристаллы и по монокристалльным данным определена структура 6 тройных молибдатов. Показано, что  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  не имеют структурных аналогов среди двойных и тройных молибдатов.  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$  проявляют структурное родство с тройными молибдатами  $\text{LiM}_3A_2(\text{MoO}_4)_4$  и построены на основе  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . Показана стабилизирующая роль лития в формировании структуры  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$  и установлены основные факторы, определяющие возможность ее реализации.

Определены термические и кристаллографические константы большинства синтезированных фаз, а также нелинейно-оптические и электрофизические характеристики некоторых из них.

**Практическая значимость работы.** Получение новых структурно охарактеризованных тройных молибдатов позволит расширить возможности теоретического подхода к установлению общих закономерностей формирования структур с тетраэдрическими анионами.

Данные об особенностях фазообразования в двойных и тройных системах и образующихся в них соединениях могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по кристаллохимии и физико-химическому анализу.

Рентгенографические данные по семи новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком качества и найдут применение при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах.

Результаты изучения ряда физических свойств  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  свидетельствуют о перспективности применения представителей этого семейства тройных молибдатов как основы нелинейно-оптических материалов.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты изучения фазообразования в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{K--Cs}$ ;  $\text{R} = \text{In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al}$ ).

2. Условия синтеза новых соединений, результаты определения их основных физико-химических характеристик и изучения функциональных свойств некоторых из них.

3. Результаты установления влияния природы одно- и трехзарядных катионов на характер взаимодействия в изученных системах и свойства образующихся фаз.

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации представлены на V семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005), VIII Международной научно-практической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2006), III Всероссийской научной конференции по физико-химическому анализу (Махачкала, 2007), Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007), V школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2009), научной сессии БИП СО РАН (Улан-Удэ, 2006) и научно-практических конференциях преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2006, 2009, 2010). Основное содержание работы изложено в 12 публикациях, в том числе в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы (186 наименований) и Приложения. Работа изложена на 148 страницах печатного текста, включая 41 рисунок и 35 таблиц, в том числе 13 таблиц Приложения.

## Основное содержание работы

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, а также положения, выносимые на защиту. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава**, состоящая из двух разделов, содержит систематический обзор литературных данных. Первый раздел посвящен фазообразованию в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M$  – щелочной металл). Обобщены данные о составах, строении и свойствах образующихся в них двойных молибдатов. Второй раздел литературного обзора содержит анализ опубликованных материалов по тройным молибдатам одно-, одно- и трехвалентных металлов. На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Во **второй главе** дана характеристика исходных веществ, основного оборудования, а также методик синтеза и исследования полученных соединений.

Поликристаллические препараты получали по керамической технологии, монокристаллы – кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен на автодифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\lambda CuK_\alpha$ , первичная обработка рентгенограмм по программе PROFAN). Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выращенных нами монокристаллов выполнен в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Массивы экспериментальных данных получены на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex ( $\lambda MoK_\alpha$ ). Расчеты по расшифровке и уточнению структуры осуществлялись с помощью комплекса программ SHELX-97.

Термоаналитические исследования проведены на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH STA 449C и дериватографе OD-103 фирмы MOM.

Для некоторых тройных молибдатов определена пикнометрическая плотность. Кроме того, изучены электрофизические

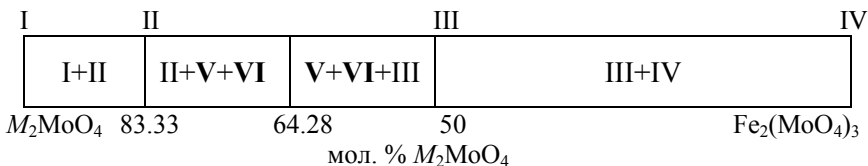
и нелинейно-оптические свойства ряда синтезированных соединений (МГУ им. М.В. Ломоносова, НИФХИ им. Л.Я. Карпова).

В **третьей главе** излагаются результаты исследования фазовых равновесий в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li-Cs$ ;  $R = In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al$ ).

Впервые рентгенографически в полном концентрационном диапазоне изучена субсолидусная область систем  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ). Во всех системах подтверждено образование ранее описанных в литературе двойных молибдатов составов  $MFe(MoO_4)_2$ ,  $M_3Fe(MoO_4)_4$  ( $M = K-Cs$ ),  $K_3Fe(MoO_4)_3$ , для некоторых из которых уточнены параметры элементарных ячеек. Кроме того, выявлено наличие трехфазных областей, свидетельствующих о неквазибинарном характере взаимодействия компонентов рассматриваемых систем.

Субсолидусные диаграммы фазовых полей систем  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb$ ) аналогичны (рис. 1). Отличительными особенностями системы  $K_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  являются: 1) изменение протяженности одной из трехфазных областей, обусловленное наличием  $K_3Fe(MoO_4)_3$ ; 2) протекание при низких температурах обменных процессов, приводящих к образованию  $K_2Mo_2O_7$ , исчезающего при последующем отжиге; 3) появление в концентрационном диапазоне 100–90 мол. %  $K_2MoO_4$  фазы, идентифицировать которую не удалось.

Обнаруженная частичная неквазибинарность железосодержащих систем стала причиной повторного изучения систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li-Cs$ ;  $R = In, Sc, Cr, Al$ ). Системы исследовались во всем интервале концентраций, наиболее детально – в области, богатой молибдатами щелочных элементов. Установлено, что большинство из них характеризуются сложным характером взаимодействия компонентов.



**Рис.1.** Диаграмма фазовых полей систем  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = Rb, Cs$ ).

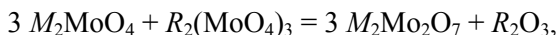
I –  $M_2MoO_4$ ; II –  $M_3Fe(MoO_4)_4$ ; III –  $MFe(MoO_4)_2$ ;  
IV –  $Fe_2(MoO_4)_3$ ; V –  $M_3FeMo_4O_{15}$ ; VI –  $Fe_2O_3$



Так, система  $K_2MoO_4-In_2(MoO_4)_3$  неквазибинарна при всех субсолидусных температурах. При 300–400°C в реакционных смесях фиксируются  $K_2Mo_2O_7$  и  $In_2O_3$ , при 450°C – наряду с двойными молибдатами составов 5:1 и 1:1 –  $K_3InMo_4O_{15}$  и  $In_2O_3$ .  $K_3In(MoO_4)_3$ , упоминавшийся в [1], нами не обнаружен.

На неквазибинарный характер взаимодействия  $M_2MoO_4$  и  $Cr_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ )<sup>†</sup> указывает присутствие в отожженных реакционных смесях этих систем полимолибдатов щелочных металлов и двойных полимолибдатов щелочных металлов и хрома.

В то же время, нестабильность систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs, R = Al; M = K, R = Sc$ ), обусловленная протеканием реакции



имеет место лишь в низкотемпературной области. При 450°C они становятся квазибинарными и характеризуются образованием двойных молибдатов составов 5:1 и 1:1, а в случае  $K_2MoO_4-Sc_2(MoO_4)_3$  – 5:1, 3:1 и 1:1.

Отметим, что все литиевые системы рассматриваемого типа квазибинарны в субсолидусной области. При  $R = In, Fe, Ga, Cr, Al$  наблюдается образование двух промежуточных соединений  $LiR(MoO_4)_2$  и  $Li_3R(MoO_4)_3$ . В случае скандия подтверждены данные [1] о формировании при атмосферном давлении единственной фазы  $Li_3Sc(MoO_4)_3$ .

Ключом к интерпретации экспериментальных результатов, полученных при исследовании системы  $K_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$ , послужили данные по  $K_3FeMo_4O_{15}$ , предоставленные авторами [3]. Результаты изучения систем  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = Rb, Cs$ ) позволили предположить существование двойных полимолибдатов рубидия(цезия)-железа, близких по стехиометрии, но отличных по структуре от  $K_3FeMo_4O_{15}$ . Экспериментальное подтверждение этого предположения стимулировало поиск подобных фаз с другими трехвалентными металлами, результатом чего стал синтез 11 новых двойных полимолибдатов состава  $M_3RMo_4O_{15}$ .

По данным РФА,  $M_3RMo_4O_{15}$  принадлежат к 3 структурным группам:  $M_3RMo_4O_{15}$  ( $M = K, Rb, R = In, Sc, M = K, R = Fe, Cr$ );  $Rb_3RMo_4O_{15}$  ( $R = Fe, Cr$ );  $Cs_3RMo_4O_{15}$  ( $R = In, Sc, Fe, Cr$ ).

---

<sup>†</sup> Рентгенографическое исследование систем  $M_2MoO_4-Cr_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb$ ) на первом этапе проводилось совместно с к.х.н. А.Е. Сарапуловой.

Для представителей каждого структурного типа выращены монокристаллы и методом РСА подтвержден состав этих соединений и определено их строение (табл. 1).

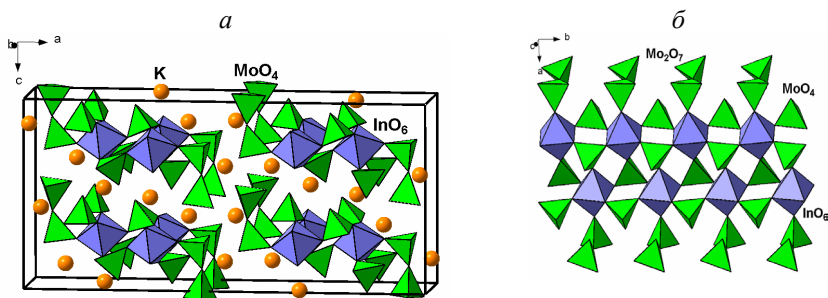
Т а б л и ц а 1

**Данные РСА монокристаллов некоторых  
двоиных полимолибдатов и тройных молибдатов**

Соединение	Пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Z	R, %
$\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$	$C2/c$	33.2905(8)	5.8610(1)	15.8967(4)	90.725(1)	8	4.07
$\text{Rb}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$	$P2_1/c$	11.6192(2)	13.6801(3)	9.7773(2)	92.964(1)	4	2.99
$\text{Cs}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$	$P2_1/n$	11.5500(9)	9.9929(7)	14.513(1)	90.676(2)	4	6.81
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	$I\bar{4} 2d$	12.2168(2)		12.0951(3)		4	2.58
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$	$I\bar{4} 2d$	12.1957(6)		12.1709(5)		4	1.98
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	$I\bar{4} 2d$	11.8948(2)		11.7981(3)		4	2.48
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$	$I\bar{4} 2d$	11.8635(3)		11.8932(4)		4	2.17
$\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$	$P2_1$	7.0087(2)	9.2269(3)	10.1289(3)	107.401(1)	2	2.80
$\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$	$Pnma$	24.3956(6)	5.8306(1)	8.4368(2)		4	2.11

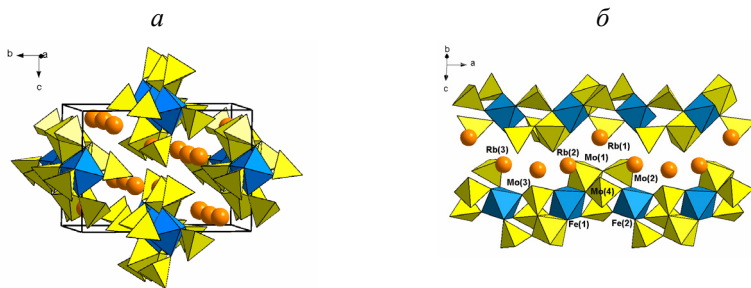
Характерная особенность структуры  $\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$ , как и остальных представителей первой структурной серии, заключается в наличии димолибдатных групп  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ , образующих с октаэдрами трехвалентного металла непрерывные ленты. Между лентами расположены катионы щелочного металла с КЧ = 8–10 (рис. 2).

$\text{Rb}_3\text{RMO}_4\text{O}_{15}$  ( $R = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) и  $\text{Cs}_3\text{RMO}_4\text{O}_{15}$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) обладают цепочечным строением (рис. 3), причем в структурном отношении представители этих групп соединений близки. Различия обусловлены, главным образом, иным взаимным расположением соседних полиэдрических цепочек.



**Рис. 2.** Структура  $\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$ :

*a*) общий вид; *б*) бесконечная лента  $[\text{In}(\text{MoO}_4)_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)]^{3-}_\infty$ .



**Рис. 3.** Структура  $\text{Rb}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$ : а) общий вид структуры; б) цепочки из октаэдров  $\text{FeO}_6$ ,  $\text{Mo}(1)\text{O}_6$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ .

В **четвертой** главе приведены результаты изучения фазообразования в субсолидных областях систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ;  $R = \text{In, Sc, Fe, Cr, Al}$ ), а также представлены условия получения, строение и некоторые свойства выявленных тройных молибдатов.

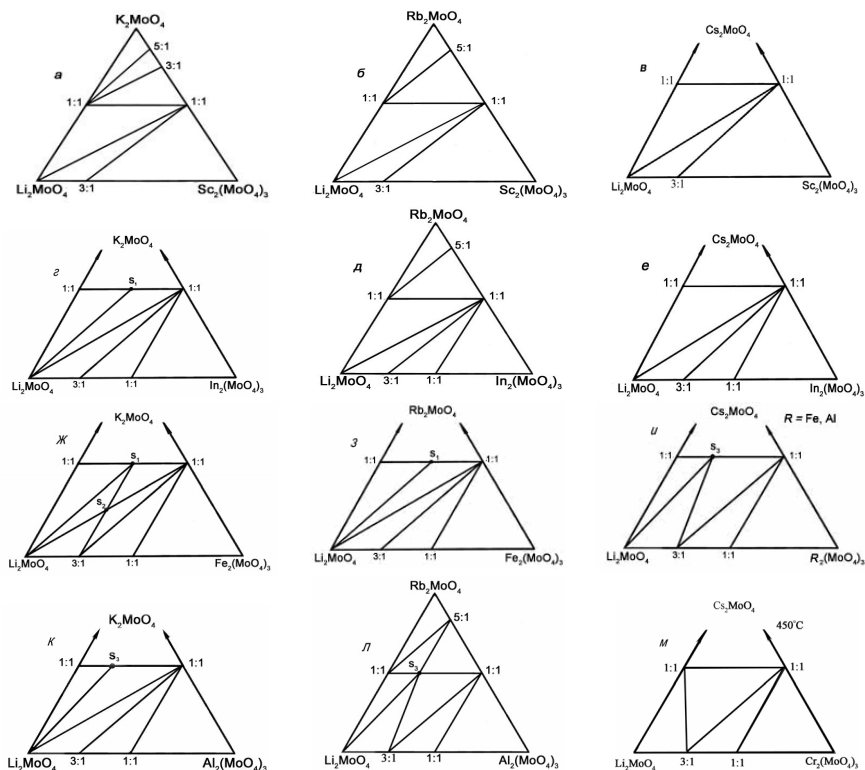
Из-за неквазибинарности в большинстве систем  $M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ;  $R = \text{Fe, In, Cr, Sc}$ ) области, богатой молибдатов щелочного металла, изучение тройных солевых систем на их основе вынуждены были ограничивать концентрационным диапазоном  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--LiM}\text{MoO}_4\text{--}MR(\text{MoO}_4)_2\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ .

В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ,  $R = \text{Sc}$ ;  $M = \text{Rb, Cs}$ ,  $R = \text{In}$ ) образования тройных молибдатов не зафиксировано (рис. 4, а–в, д, е). В литий-калий-индиевой системе в точке пересечения разрезов  $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2\text{--K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiKMoO}_4\text{--KIn}(\text{MoO}_4)_2$  выявлена новая фаза  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  (рис. 4, з).

Во всех железосодержащих системах зафиксировано образование тройных молибдатов (рис. 4, ж–и).  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_4$  являются единственными промежуточными фазами, существующими в рубидиевой и цезиевой системах; в калиевой системе образуются два тройных соединения  $\text{LiK}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{KFe}(\text{MoO}_4)_3$ .

Системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ) характеризуются образованием тройных молибдатов состава  $\text{Li}_2M_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 4, и–л), причем  $\text{Li}_2\text{K}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  имеет отличную дифракционную картину от рубидиевого и цезиевого формульных аналогов. Наряду с  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  в цезиевой системе (в области, богатой  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) обнаружена еще одна

промежуточная фаза, локализовать которую не удалось, поэтому приводимую на рис. 4, и схему фазовых соотношений ограничили рамками  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--LiCsMoO}_4\text{--CsAl}(\text{MoO}_4)_2\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Субсолидусное строение системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  существенно отличается от всех иных наличием квазибинарного разреза  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3\text{--LiCsMoO}_4$  (рис. 4, м).



**Рис. 4.** Схемы фазовых соотношений в системах

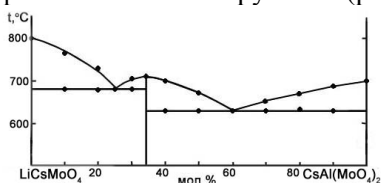
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs}$ ;  $R = \text{In, Sc, Fe, Cr, Al}$ ) при  $450^\circ\text{C}$   
(в случае  $M = \text{K}$ ,  $R = \text{Al}$  – при  $370^\circ\text{C}$ ).

$S_1 - \text{Li}_2M_2R(\text{MoO}_4)_3$ ;  $S_2 - \text{Li}_2MR(\text{MoO}_4)_3$ ;  $S_3 - \text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$ .

Тройные молибдаты состава  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$ , выявленные при исследовании систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ,  $R = \text{Al}$ ;  $M = \text{Cs, Rb, Cs}$ ,  $R = \text{Fe}$ ), образуются также при комбинациях  $MR = \text{TlAl, CsGa}$  и  $\text{RbGa}$ . Для четырех представителей  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$  получены монокристаллы и определено строение (табл. 1).

Установлено, что  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  принадлежат к тетрагональной сингонии и являются упорядоченными производными структуры кубического  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . Данные PCA  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}; R = \text{Ga}, \text{Al}$ ) легли в основу индцирования порошкограмм  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ , монокристаллы которых получить не удалось ( $a = 12.1967(3), c = 12.2391(5)$  Å в случае первого соединения,  $a = 11.7632(2), c = 11.7837(4)$  Å – второго).

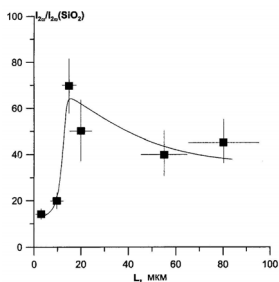
Наибольшей термической стабильностью обладают цезиевые молибдаты, с уменьшением размера трехзарядного катиона температура плавления закономерно возрастает от 610 ( $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_4$ ) до 700°C ( $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ), причем последняя фаза плавится конгруэнтно (рис. 5).



**Рис. 5.**  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $\text{LiCsMoO}_4$ - $\text{CsAl}(\text{MoO}_4)_2$  системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

При неизменном трехвалентном элементе термическая устойчивость падает с уменьшением размера однозарядного катиона: так,  $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  плавится при температуре на 100°C ниже, чем  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ , а  $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  стабилен только до 440°C.

Нелинейно-оптические свойства семейства тройных молибдатов  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  исследовали методом ГВГ (рис. 6, табл. 2). Полученные результаты указывают на нецентросимметричность структуры этих соединений, что согласуется с данными PCA.



**Рис. 6.** Величина ГВГ для порошков  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  различной дисперсности.

Т а б л и ц а 2

**Интенсивность эффекта ГВГ  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  относительно  $\text{SiO}_2$  в порошках дисперсностью 3 мкм**

Соединение	$I_{2o}/I_{2o}(\text{SiO}_2)$
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	14±2
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$	10±2
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_4$	20±2
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	18±2
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$	5±1
$\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	28±3

Изучение электрофизических свойств  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  показало, что за исключением  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_4$  они обладают преимущественно ионной проводимостью. При  $300^\circ\text{C}$  значение электропроводности  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}; R = \text{Al}, \text{Ga}$ ) находится в пределах  $3.23 \cdot 10^{-8}$ – $1.17 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  ( $E_{\text{акт.}} = 1.42$ – $2.23 \text{ эВ}$ ). Наиболее интересный результат получен в случае  $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ , для которого при  $350^\circ\text{C}$  зафиксирована проводимость  $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при достаточно низкой энергии активации ( $0.88 \text{ эВ}$ ) и обнаружен фазовый переход первого рода (рис. 7), существование которого подтверждено данными ДСК.

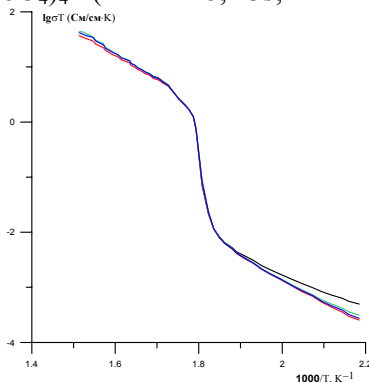


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности  $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ .

Из тройных молибдатов состава  $\text{LiM}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$  получить пригодные для структурных исследований монокристаллы удалось для  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ .

В нецентросимметричной структуре  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  тетраэдры  $\text{MoO}_4$ , октаэдры  $\text{InO}_6$  и тетрагональные пирамиды  $\text{LiO}_5$  объединяются общими вершинами в трехмерный гетерогенный ажурный каркас, пронизанный каналами, параллельными оси  $a$ , в пустотах которого расположены катионы калия двух сортов с КЧ = 7 и 9 (рис. 8).

Тройной молибдат  $\text{Li-Rb-Fe}$  кристаллизуется в ромбической сингонии. В его структуре атомы молибдена и лития координированы тетраэдрически, железа – октаэдрически, рубидия имеют КЧ = 11 и 13 (рис. 9).

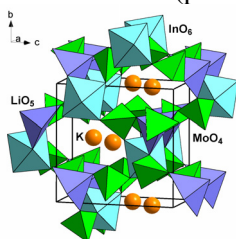


Рис. 8. Общий вид структуры  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ .

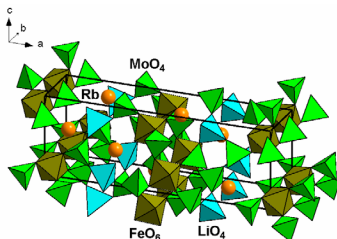
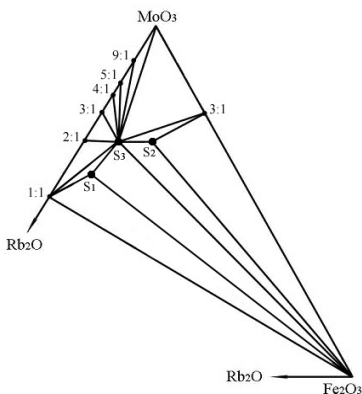


Рис. 9. Общий вид структуры  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ .

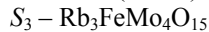
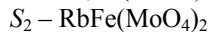
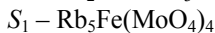
**Пятая глава** посвящена обсуждению полученных результатов. Отмечено, что двойные молибдаты щелочных и трехвалентных элементов являются одним из наиболее обширных и изученных семейств молибдатов. В то же время, наибольшее внимание исследователей обращалось на соединения щелочных металлов с крупными трехзарядными катионами (прежде всего, лантаноидами) и системы, в которых эти фазы образуются.

В настоящей работе впервые в полном концентрационном диапазоне исследована субсолидусная область систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ,  $R = Fe$ ;  $M = Rb, Cs$ ,  $R = Sc$ ) и скорректированы литературные данные по фазообразованию в ранее изученных системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ,  $R = Cr, Al$ ;  $M = K$ ,  $R = In, Sc$ ).

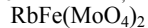
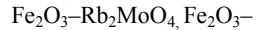
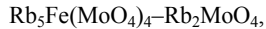
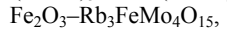
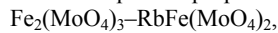
Установлено, что большинство исследованных систем являются неустойчивыми разрезами тройных оксидных систем  $M_2O-R_2O_3-MoO_3$ . При этом сложный характер фазовых соотношений во многих системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ,  $R = In, Sc, Fe, Cr$ ) обусловлен существованием в поле оксидных концентрационных треугольников двойных полимолибдатов и достаточно высокой термодинамической стабильностью формируемых ими разрезов  $M_3RMO_4O_{15}-R_2O_3$  (рис. 10).



**Рис. 10.** Возможный вариант частичной триангуляции системы  $Rb_2O-MoO_3-Fe_2O_3$



Квазибинарность разрезов



подтверждена экспериментально.

Частичное нарушение квазибинарности рассматриваемых разрезов алюминиевых систем, в которых двойные полимолибдаты не образуются, связано с высокой стабильностью разрезов

$M_2Mo_2O_7-R_2O_3$ . В этом случае неквазибинарными разрезы  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  являются только в низкотемпературной области. Отметим, что стабильность разреза  $M_2Mo_2O_7-R_2O_3$  существенно осложняет фазообразование и в ряде систем (например, с участием  $Cr_2(MoO_4)_3$ ), где двойной полимолибдат существует.

Обнаруженная нами частичная неквазибинарность некоторых систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  – первый случай экспериментального доказательства неквазибинарности систем, образованных молибдатами трехвалентных металлов и тяжелых однозарядных катионов. Прежде подобное явление было зафиксировано лишь в системах  $Na_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Al, Cr, Fe$ ) [4]. Факт нарушения квазибинарности в указанных натриевых системах подтвержден и нашими исследованиями.

Подчеркнем, что все литийсодержащие системы в субсолидусной области являются квазибинарными.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что неквазибинарность систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  в субсолидусной области – явление, значительно более распространенное, чем считалось ранее. Добавим, что на неквазибинарность аналогичных вольфраматных систем со средними и малыми трехвалентными металлами, а также многих систем  $M_2\mathcal{O}_4-A\mathcal{O}_4$  ( $A$  – двухвалентный элемент,  $\mathcal{O} = Mo, W$ ) указывается в [5, 6].

Полученные результаты способствовали корректной постановке эксперимента по исследованию тройных солевых систем  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs, R \neq Bi, Ln, Y$ ), целью которого являлся поиск новых тройных молибдатов.

В [7, 8] сообщается о выявлении обширного (26 представителей) семейства изоструктурных тройных молибдатов состава  $LiMR_2(MoO_4)_4$ . Эти фазы образуются с висмутом и некоторыми лантаноидами в системах  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Tl, Rb$ ). Характерная особенность структуры этих соединений – ажурные слои из  $R$ -восьмивершинников и присоединенных к ним через общие вершины  $Mo$ -тетраэдров. Соседние слои связаны между собой посредством  $Li$ -октаэдров и  $M$ -десятивершинников. Поскольку трехзарядные катионы с ионными радиусами, меньшими ионного радиуса  $Lu^{3+}$ , к восьмерной координации не склонны, то на границе  $Lu-In$  рассмотренное семейство тройных молибдатов должно прекратить свое существование.



Действительно, ни один из 12 обнаруженных нами в результате исследования систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R \neq \text{Bi}, \text{Ln}, \text{Y}$ ) тройных молибдатов не обладал ни стехиометрией  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ , ни описанным выше строением (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Результаты исследования систем**  
 **$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R \neq \text{Bi}, \text{Ln}, \text{Y}$ )<sup>†</sup>**

$R^{3+} \backslash M^+$	In	Sc	Fe	Ga	Cr	Al
K	121		~121, ~211			~231
Tl						231
Rb			121	231		231
Cs			231	231		231   X
121	стр. тип $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$		231	$\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$ , стр. тип упорядоченного $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$		
121	стр. тип $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$		X	состав фазы не локализован		
~121 ~211 ~231	Соединения предполагаемых составов $\text{LiK}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ (~121), $\text{Li}_2\text{KFe}(\text{MoO}_4)_3$ (~211) и $\text{Li}_2\text{K}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ (~231) кристаллографически не охарактеризованы					

В нецентросимметричной структуре единственного образованного индием тройного молибдата КЧ атома индия равно 6. Октаэдрическая координация атома трехвалентного элемента реализуется и в тройном молибдате  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ .

В структурах всех остальных полученных и охарактеризованных нами тройных молибдатов координационным полиэдром атома трехвалентного металла является тетраэдр. Эти соединения формируют новое семейство изоструктурных фаз состава  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$ . Их структура представляет собой ажурные каркасы из соединенных вершинами тетраэдров  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiO}_4$ ,  $\text{RO}_4$ , в обширных пустотах которого располагаются крупные однозарядные катионы с КЧ = 12. Поскольку основным условием реализации данной структуры является соответствие размеров

<sup>†</sup> Системы с участием  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ , а также галлийсодержащие системы не изучались, проверялась только возможность образования в них фаз, изоформульных найденным в других системах.

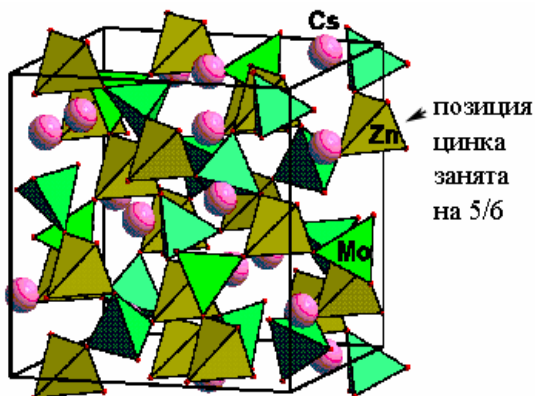
тетраэдрического каркаса размерам внекаркасного катиона, то с ростом радиуса трехвалентного металла область существования подобных фаз смещается в сторону более крупных однозарядных катионов. Таким образом, в рассматриваемом семействе наиболее широко представлены цезиевые соединения (они же являются и самыми термически стабильными), таллиевая фаза устойчива лишь в случае Al, а одноформульный литий-калий-алюминиевый молибдат уже относится к другой структурной группе. Отсутствие подобных хромсодержащих фаз, стерических препятствий к формированию которых не просматривается, обусловлено, по-видимому, предпочтительностью катиона  $\text{Cr}^{3+}$  к октаэдрической координации.

Соединения являются упорядоченными производными кубического  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ , в котором позиции цинка заняты на 5/6. Механизм тетрагонального искажения структуры прототипа в  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ , вызванного упорядоченным размещением катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{R}^{3+}$ , представлен на рис. 11, б. Иной механизм замещения-внедрения реализуется при формировании тройных молибдатов  $\text{LiM}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{MA} = \text{RbZn}, \text{CsZn}, \text{CsCo}$ ), полученных З.А. Солодовниковой с соавторами [9] и также построенных на основе  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ : в этом случае происходит статистическое заселение тетраэдрических позиций цинка (рис. 11, а).

Таким образом, можно говорить о стабилизирующем действии лития, полностью занимающего вместе с двух- и трехзарядными катионами вакансии в позициях цинка, что приводит к значительному расширению области существования структуры прототипа. Подчеркнем, что это наглядный, но не единственный пример тройных молибдатов, иллюстрирующий стабилизирующее влияние лития [10].

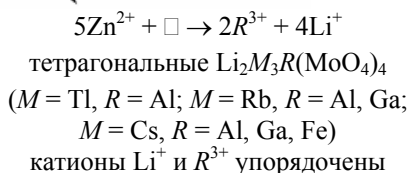
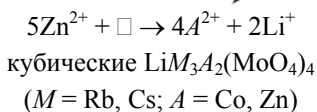
Имея ацентричное строение и открытую каркасную структуру, тройные молибдаты  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  и композиции на их основе могут представлять интерес при создании функциональных материалов. Так, изучение некоторых физических свойств этих соединений показало, что они принадлежат к числу нелинейно-оптических материалов с умеренной оптической нелинейностью, а один из представителей этой группы фаз –  $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  – обладает проводимостью, характерной для суперионных проводников.

Структура кубического  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  (гр.  $I \bar{4} 3 d$ ) [5]

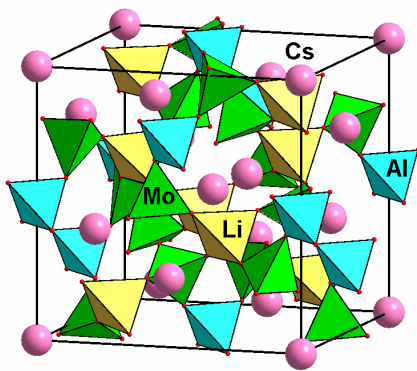
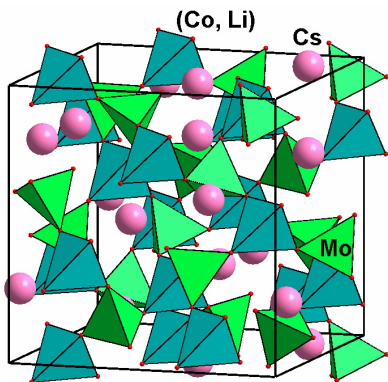


внедрение катионов  $\text{Li}^+$

внедрение катионов  $\text{Li}^+$



катионы  $\text{Li}^+$  и  $A^{2+}$  не упорядочены



*a*

Структура  $\text{LiCs}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_4$   
(пр. гр.  $I \bar{4} 3 d$ ) [10]

*б*

Структура  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$   
(пр. гр.  $I 4 2 d$ )

**Рис. 11.** Схема замещения-внедрения  $\text{Li}^+$  в структуру  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ .

## Выводы

1. Впервые установлен характер фазовых соотношений в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ,  $R = Fe$ ) и скорректированы литературные данные по фазообразованию в большинстве систем  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ,  $R = In, Sc, Cr, Al$ ). Показано, что многие из них являются нестабильными разрезами тройных оксидных систем  $M_2O-MoO_3-R_2O_3$  либо в низкотемпературной области, либо при всех субсолидусных температурах, что обусловлено образованием полимолибдатов щелочных металлов  $M_2Mo_2O_7$  и/или двойных полимолибдатов состава  $M_3RMo_4O_{15}$ . Это – первый случай экспериментального доказательства частичной неквазибинарности систем, образованных молибдатами трехвалентных и тяжелых щелочных металлов.

2. Получено 11 новых двойных полимолибдатов состава  $M_3RMo_4O_{15}$ , принадлежащих трем структурным типам, выращены монокристаллы представителей каждого из них и методом РСА определено кристаллическое строение. Показано, что  $M_3RMo_4O_{15}$  ( $M = K, Rb$ ,  $R = In, Sc$ ,  $M = K$ ,  $R = Cr$ ) обладают ленточной структурой, а  $Rb_3RMo_4O_{15}$  ( $R = Fe, Cr$ ) и  $Cs_3RMo_4O_{15}$  ( $R = In, Sc, Fe, Cr$ ) имеют цепочечное строение.

3. Впервые установлено субсолидусное строение тройных солевых систем  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs$ ,  $R = In, Sc, Fe, Al$ ;  $M = Cs$ ,  $R = Cr$ ). Получено 11 новых тройных молибдатов составов  $Li_2M_3R(MoO_4)_4$  ( $M = Cs$ ,  $R = Fe, Ga, Al$ ;  $M = Rb$ ,  $R = Ga, Al$ ;  $M = Tl, K$ ,  $R = Al$ ),  $LiM_2R(MoO_4)_3$  ( $M = K$ ,  $R = In, Fe$ ;  $M = Rb$ ;  $R = Fe$ ) и  $Li_2KFe(MoO_4)_3$ . Выращены монокристаллы  $LiM_2R(MoO_4)_3$  ( $M = Rb$ ,  $R = Fe$ ;  $M = K$ ,  $R = In$ ) и четырех представителей семейства  $Li_2M_3R(MoO_4)_4$  ( $M = Cs, Rb$ ;  $R = Al, Ga$ ) и решена их кристаллическая структура. Показано, что  $LiM_2R(MoO_4)_3$  ( $M = K$ ,  $R = In$ ;  $M = Rb$ ,  $R = Fe$ ) формируют новые структурные типы, а  $Li_2M_3R(MoO_4)_4$  являются упорядоченными производными  $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$  и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I \bar{4} 2d$ ). Отмечена стабилизирующая роль лития в формировании структуры этих соединений и установлено влияние природы трехвалентного катионов на возможность ее реализации.

4. Определены термические и кристаллографические характеристики большинства синтезированных фаз, изучены электрофизические и нелинейно-оптические свойства некоторых из них. Установлено, что тройные молибдаты состава

$\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  могут быть отнесены к числу нелинейно-оптических материалов с умеренной оптической нелинейностью, а  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  – к суперионным проводникам.

### Цитируемая литература

1. Великодный Ю.А. Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных металлов с индием и скандием: дис. ... канд. хим. наук / Ю.А. Великодный. – М.: Изд-во МГУ, 1975. – 121 с.

2. Kirfel A., Petrov K., Karagiozova St. Crystal data for  $\text{K}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$  // Z. Kristallogr. – 1982. – Т. 160, № 1–2. – С. 153–154.

3. Солодовникова З.А. Синтез и строение сложных калий-рубидийсодержащих полимолибдатов / З.А. Солодовникова, С.Ф. Солодовников // Всерос. науч. чтения с межд. участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева (27–30 июня 2002 г.): тезисы докладов. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2002. – С. 82–83.

4. Трунов В.К. О двойных молибдатах щелочных и трехвалентных элементов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 16, № 7. – С. 2026–2027.

5. Солодовников С.Ф. Особенности фазообразования и кристаллохимии двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и двухвалентных металлов и сопутствующих им фаз: дис. ... д-ра хим. наук / С.Ф. Солодовников. – Новосибирск, 2000. – 424 с.

6. Павлова С.А. Двойные вольфраматы щелочных металлов и алюминия, галлия, индия: дис. ... канд. хим. наук / С.А. Павлова. – Донецк, 1972. – 138 с.

7. Хальбаева К.М. Двойные и тройные молибдаты висмута и одновалентных металлов: дис. ... канд. хим. наук / К.М. Хальбаева. – Улан-Удэ, 2001. – 173 с.

8. Басович О.М. Новые фазы в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Tl}$ ) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ): дис. ... канд. хим. наук / О.М. Басович. – Улан-Удэ, 2006. 200 с.

9. Solodovnikova Z.A. New triple molybdates  $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$  and  $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ , filled derivatives of the  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  type / Z.A. Solodovnikova, S.F. Sokodovnikov, E.S. Zolotova // Acta Cryst. – 2006. – Vol. C62. – P. 16–18.

10. Солодовников С.Ф. Стабилизирующая роль лития в структурах двойных и тройных молибдатов – инструмент дизайна новых функциональных материалов / С.Ф. Солодовников,

Е.Г. Хайкина, З.А. Солодовникова // V семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (26–28 сентября 2005 г.): тезисы докладов. – Новосибирск, 2005. – С. 141.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Khal'baieva K.M. Phase formation featured in the systems  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = Rb, Cs$ ) and crystal structures of new double polymolybdates  $M_3FeMo_4O_{15}$  / К.М. Khal'baieva, S.F. Solodovnikov, E.G. Khaikina, **Ю.М. Кадырова**, Z.A. Solodovnikova, O.M. Basovich // Journal of Solid State Chemistry – 2010. – Vol. 183. – P. 712–719. (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).

2. Солодовников С.Ф. Новые семейства литийсодержащих тройных молибдатов и стабилизирующая роль лития в их структурообразовании / С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, З.А. Солодовникова, **Ю.М. Кадырова**, К.М. Хальбаева, Золотова Е.С. // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 416. – С. 60–65. (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).

3. **Кадырова Ю.М.** Исследование фазообразования в системе  $Rb_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  и кристаллическая структура нового двойного полимолибдата  $Rb_3FeMo_4O_{15}$  / Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, К.М. Хальбаева, З.А. Солодовникова, Н.Н. Павлова, В.Ю. Митахинов // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2006. – Физика и техника Сер. 9. Вып. 5. – С. 67–78.

4. Солодовников С.Ф. Новое семейство тройных молибдатов  $Li_2M_3R(MoO_4)_4$  / С.Ф. Солодовников, К.М. Хальбаева, Е.Г. Хайкина, З.А. Солодовникова, **Ю.М. Кадырова**, Н.Н. Павлова // V семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (26–28 сен. 2005 г.): тезисы докладов. – Новосибирск, 2005. – С. 139.

5. **Кадырова Ю.М.** Синтез и строение новых тройных молибдатов  $Li_2M_3R(MoO_4)_4$  / Ю.М. Кадырова, К.М. Хальбаева, Е.Г. Хайкина, Н.Н. Павлова, Г.Д. Цыренова // VIII Межд. науч.-практ. конф. «Новые химические технологии: производство и применение», 22 авг. 2006 г.: сб. науч. ст. – Пенза, 2006. – С. 36–37.

6. **Кадырова Ю.М.** Субсолидусные фазовые равновесия в системах  $M_2MoO_4-Fe_2(MoO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) / Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, К.М. Хальбаева, З.А. Солодовникова // III Всерос. научн. конф. по физ.-хим. анализу (12–14 апреля 2007 г.): тезисы докладов. – Махачкала, 2007. – С. 8–10.

7. **Кадырова Ю.М.** Фазообразование в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  / Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, К.М. Хальбаева, З.А. Солодовникова // Всерос. науч. чтения с межд. участием, посв. 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева (25–29 июня 2007 г.): материалы. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. – С. 69–70.

8. **Кадырова Ю.М.** Синтез и кристаллическая структура двойных полимолибдатов  $M_3\text{RMO}_4\text{O}_{15}$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $R = \text{In, Sc, Fe, Cr}$ ) / Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, К.М. Хальбаева, З.А. Солодовникова // Всерос. науч. чтения с межд. участием, посв. 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева, 25–29 июня 2007 г.: материалы. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. – С. 70–71.

9. Стефанович С.Ю. Нелинейно-оптические свойства твердоэлектродитных молибдатов нецентросимметричного строения / С.Ю. Стефанович, Е.Г. Хайкина, **Ю.М. Кадырова**, З.С. Хадашева // Всерос. науч. чтения с межд. участием, посв. 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева, 25–29 июня 2007 г.: материалы. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. – С. 121–122.

10. Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и кристаллохимии двойных и тройных молибдатов одно-трехвалентных металлов / Е.Г. Хайкина, С.Ф. Солодовников, К.М. Хальбаева, О.М. Басович, **Ю.М. Кадырова**, З.А. Солодовникова // Всерос. науч. чтения с межд. участием, посв. 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева (25–29 июня 2007 г.): материалы. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. – С. 127–128.

11. Хальбаева К.М. Новый тройной молибдат  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_4$  / К.М. Хальбаева, С.Ф. Солодовников, Е.Г. Хайкина, **Ю.М. Кадырова**, З.А. Солодовникова // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2009. – Химия и Физика. Вып. 3. – С. 106–111.

12. **Кадырова Ю.М.** Семейство новых тройных молибдатов  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  / Ю.М. Кадырова // V школа-семинар молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (5–10 июня 2009 г.): материалы. – Улан-Удэ, 2009. – С. 194–195.

Подписано в печать 29.04.2010. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Объем 1,39 печ. л. Тираж 100. Заказ № 747.

Издательство Бурятского госуниверситета  
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а.