

На правах рукописи



НАМСАРАЕВА ТУЯНА ВАЛЕРЬЕВНА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА НОВЫХ ДВОЙНЫХ
И ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ**



(R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi)

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, профессор
Базарова Жибзема Гармаевна
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Таусон Владимир Львович
доктор химических наук, профессор
Танганов Борис Бадмаевич
- Ведущая организация: Московский государственный институт
радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет)

Защита диссертации состоится «12» мая 2010 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.03. при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации – на сайте ИГУ [http: //www.isu.ru/](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 «10» апреля 2010 г.

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



Л.Б. Бельх

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из основных направлений современного материаловедения является поиск и создание материалов с заданными свойствами. В основе решения этой задачи лежат физико-химический анализ солевых систем, получение новых соединений, изучение их структуры, свойств, нахождение взаимосвязи между ними.

Поиск функциональных материалов с полезными свойствами (электрическими, магнитными, адсорбционными и др.) ведется в направлении получения сложнооксидных соединений, включающих оксиды разновалентных элементов, в том числе, молибдена.

С целью поиска новых соединений достаточно подробно изучены тройные солевые системы $Me_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$ ($Me=K, Rb, Tl$; R =редкоземельные элементы) [1-3]. Молибдатные системы цезия с трех и четырехвалентными металлами не изучены. Это затрудняет выявление общих закономерностей влияния природы катионов щелочных металлов как на характер фазовых равновесий в двойных, тройных солевых системах, так и на свойства сложных молибдатов цезия.

Цель настоящей работы: установить характер фазовых равновесий в субсолидусной области тройных солевых систем $Cs_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($R=Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi$); определить кристаллические структуры; исследовать физико-химические свойства выявленных молибдатов.

В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

- изучить фазовые равновесия в тройных солевых системах $Cs_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($R=Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi$);
- вырастить монокристаллы представителей различных групп соединений и изучить их кристаллические структуры;
- определить кристаллографические, термические, электрические, магнитные и спектроскопические характеристики новых соединений.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН по темам: «Получение, структура и свойства сложнооксидных соединений молибдена (VI), вольфрама (VI) с ионопроводящими и сегнетоактивными свойствами и материалы на их основе» (2004-2006гг., №ГР 01200406608), «Разработка физико-химических основ создания новых оксидных фаз полифункционального

назначения на основе Mo (VI), W (VI) и В» (2007-2009 гг., №ГР 01200704261).

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №04-03-32714 и №08-08-00958а), Программой фундаментальных исследований Президиума РАН (№18.15, 2009-2011гг.), Грантом Правительства Республики Бурятия для молодых ученых (2009 г), а также Программой Саксонии для молодых ученых (Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst 01.05.09–01.10.09).

Научная новизна работы

- Изучены фазовые равновесия в тройных солевых системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R=Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi$) в субсолидусной области. Выявлено 17 новых соединений: $Cs_2Fe_2(MoO_4)_3$, $Cs_4Fe(MoO_4)_3$, $CsFe_5(MoO_4)_7$, $Cs_5RZr(MoO_4)_6$, $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ и $Cs_2BiZr_2(MoO_4)_{6.5}$, где R —трехвалентные элементы;
- Выращены монокристаллы 5 двойных и 3 тройных молибдатов: $CsR(MoO_4)_2$ ($R=Al, Fe$), $Cs_2Fe_2(MoO_4)_3$, $Cs_4Fe(MoO_4)_3$, $CsFe_5(MoO_4)_7$, $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ и $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ ($R=Al, Fe$), определены их кристаллические структуры;
- Установлены термические и кристаллографические характеристики синтезированных соединений;
- Изучены спектроскопические, электрические и магнитные свойства тройных молибдатов.

Практическая значимость работы

Полученные данные об особенностях фазообразования в двойных и тройных солевых системах, сведения о составе новых соединений, их термические и спектроскопические характеристики, кристаллоструктурные данные по двойным и тройным молибдатам ($Cs_2Fe_2(MoO_4)_3$, $Cs_4Fe(MoO_4)_3$, $CsFe_5(MoO_4)_7$, $Cs_5RZr(MoO_4)_6$, $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$, $Cs_2BiZr_2(MoO_4)_{6.5}$) могут использоваться как учебный материал при чтении курсов по неорганической химии, физической химии, кристаллохимии и различных спецкурсов на химических и физических факультетах университетов. $Cs_5RZr(MoO_4)_6$, $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$, $Cs_2BiZr_2(MoO_4)_{6.5}$ перспективны в качестве твердых электролитов. Полные кристаллоструктурные данные молибдатов $CsFe(MoO_4)_2$ и $Cs(FeZr_{0.5})(MoO_4)_3$ депонированы в банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 420808 и № 420810, соответственно) и могут быть использованы для рентгенофазового анализа при исследовании сложных систем.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- В результате исследования фазовых равновесий в субсолидусной области молибдатных систем с участием цезия, циркония и трёхвалентных редкоземельных элементов выявлено 17 новых двойных и тройных молибдатов различных структурных типов;
- Раствор-расплавной кристаллизацией и кристаллизацией из расплава при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы 8 соединений ($\text{CsR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Fe}$), $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$, $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Cs}(\text{RZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Fe}$)), на которых изучены их кристаллические структуры;
- Выявленные кристаллографические, термические, спектроскопические, электрические и магнитные характеристики объясняются особенностями кристаллического строения.

Личный вклад автора. Автор проводил эксперименты, участвовал в анализе и обсуждении полученных данных. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами и научным руководителем.

Апробации работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (III Самсоновские чтения) (Хабаровск, 2006); Международной конференции «Keys issues in Chemistry and Environmental problems» (Улан-Батор, 2006); Научно-практической конференции преподавателей, научных работников и аспирантов ВСГТУ (Улан-Удэ, 2007, 2008); Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященные 75-летию со дня рождения чл.- корр. АН СССР М. В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007); IV школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития». (Улан-Удэ, 2007); Шестом семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2006); на III Международном форуме «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); III международной конференции «The Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources» (Улан-Батор, 2008); Международной конференции «Chemistry and Food Safety» (Улан-Батор, 2008); XLVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2008); X научно - практической конференции: «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2008); Научно-практической

конференции преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2006, 2007, 2010).

Основное содержание работы изложено в 20 публикациях, из них 4 статьи по списку журналов ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 125 страницах, включает 47 рисунков и 45 таблиц, список цитируемой литературы из 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены и обобщены литературные данные по фазообразованию в двойных системах, содержащих молибдаты цезия, трехвалентные элементы и цирконий. Представлена и обобщена информация о способах получения, полиморфизме, типах структур и свойствах двойных молибдатов. Сделан обзор по тройным солевым системам $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-A}(\text{MoO}_4)_2$. На основании проведенного анализа сформулированы основные задачи настоящей работы.

Во второй главе рассмотрены методы исследования и характеристика исходных соединений.

В качестве исходных соединений в работе использовали: Cs_2MoO_4 (“х.ч.”), $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ (“х.ч.”), $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (“х.ч.”) и $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, полученный отжигом ZrO_2 (“х.ч.”) и MoO_3 (“ч.д.а.”) (400–750°C, 100 ч), а также FeO (содержание основного компонента 99,9%). Молибдаты трехвалентных металлов $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ (R=Cr, Fe, In, Sc) получали в результате отжига соответствующих оксидов (содержание основного компонента не менее 99,9%) и нитратов (“х.ч.”) с триоксидом молибдена в течение 100–200 ч, при 350–800°C.

Фазообразование изучено методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области при температурах 350–700°C. Реакционные смеси для исследования твердофазных взаимодействий готовили тщательным смешиванием рассчитанных количеств средних молибдатов, с последующим многочасовым прокаливанием и многократным промежуточным перетирированием в среде этилового спирта.

Отжиг образцов проводили на воздухе и в вакууме в муфельных печах фирмы «Nabertherm», СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И5 и СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И2,

обеспечивая регулирование температуры потенциометром КСП-4 с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования выращены кристаллизацией из раствора в расплаве и из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования. Температура кристаллизации поддерживалась терморегулятором РИФ-101 с точностью $0,5^\circ\text{C}$. Процесс охлаждения осуществлялся автоматически с заданной скоростью.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах Advance D8 фирмы Bruker AXS с CuK_α -излучением и «STOE STADI P» (MoK_α -излучение). Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов (МНК) выполнены по однозначно проиндифференцированным линиям порошковых рентгенограмм с использованием пакетов программ ПОЛИКРИСТАЛЛ и FullProf.

Рентгеноструктурный анализ (РСтА) монокристаллов проведен на автодифрактометрах X8 APEX (MoK_α -излучение) и Карра Bruker II CCD (MoK_α -излучение) по стандартной методике при комнатной температуре. Расшифровка и уточнение структуры выполнено с использованием комплекса программ SHELX-97 (в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, сотрудниками Клевцовой Р.Ф. и Глинской Л.А., а также в IFW Dresden, Institute for Complex Materials, Куратьевой Н.В.).

Дифференциально сканирующая термогравиметрия (DSC-TG анализ) проведена на синхронном термоанализаторе фирмы «STA 449 Jupiter», Netzsch, Selb, Germany, скорость - 20 град/мин, ошибка $\pm 2\text{K}$ (Institute for Complex Materials, Dresden, Germany).

Визуально-политермический анализ (ВПА) выполняли с помощью установки для термического анализа сплавов марки VEB(C), на кафедре материаловедения в Военно-воздушной инженерной академии им А.М. Жуковского, г. Москва.

Метод раствор-расплавной кристаллизации. Опыты по раствор-расплавной кристаллизации осуществляли в печах сопротивления с нагревателями из сплавов марок 23Ю5ТА и ОХ27Ю5А путем нагрева смесей шихты и растворителя. Контроль заданной температуры и программное охлаждение расплава проводили с помощью РИФ 101 (точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Метод расплавной кристаллизации. Расплавную кристаллизацию проводили в запаянных кварцевых трубках без доступа воздуха в печах фирмы «Nabertherm» (модели LHT 04/16 ($T_{\text{max}}=1300^\circ\text{C}$) и L5/12/P320($T_{\text{max}}=1600^\circ\text{C}$)) и фирмы «LINN» (модель LM 412.06 ($T_{\text{max}}=1200^\circ\text{C}$)), где точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Кристаллооптический анализ монокристаллов проводили с помощью микроскопа МБС-9.

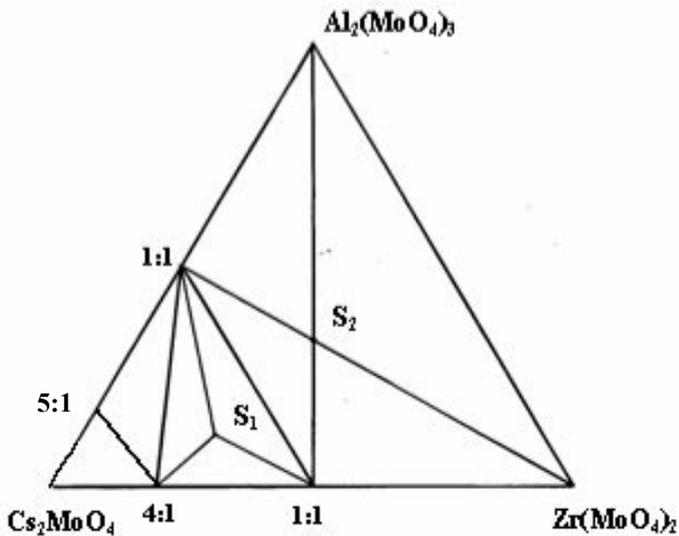
Колебательные спектры. Спектры КР регистрировали на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S Bruker (возбуждение лазером Nd-YAG, $\lambda=1064$ нм) (ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, г. Новосибирск)). ИК-спектры сняты на спектрометре «Tenser 27» фирмы Bruker, обработка спектров осуществлялась программой «OPUS 5.1» (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск).

Электрофизические свойства синтезированных соединений изучали на керамических образцах. Измерения проводили на таблетках диаметром ~ 10 мм и толщиной в пределах 1–1,5 мм двухконтактным методом. Контакты наносили вжиганием платиновой пасты $((\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6])$. Исследование температурной зависимости проводимости σ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ проводили по методике Веста и Таллана; величины ρ , $\text{tg}\delta$ измерены на переменном токе с помощью цифрового измерителя емкости Е8-4 (10^3 Гц) с подключением магазина емкостей Р-5025. Постоянный ток измеряли тераометром Е6-13А при фиксированных значениях напряжений 30 и 60 мВ.

Магнитные свойства изучены на суперпроводящем квантовом интерференционном устройстве (магнитометр SQUID) Quntum Design. Измерения были выполнены в определенном температурном диапазоне под действием силы внешнего магнитного поля (Institute for Complex Materials, Dresden, Germany).

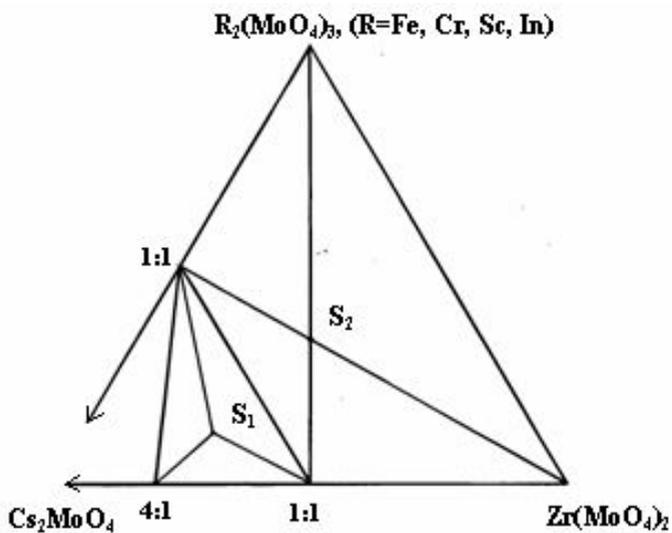
В третьей главе приведены экспериментальные данные по фазообразованию в тройных солевых системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{R}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (R=Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi).

Методом пересекающихся разрезов установлено субсолидусное строение фазовых диаграмм. В системах выявлено 17 новых соединений составов $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$, $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Cs}(\text{RZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$, и $\text{Cs}_2\text{BiZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$. По характеру фазовых равновесий системы можно разбить на 3 группы (I-Al; II- Fe, Cr, Sc, In; III-Bi) (рис.1).



S_1 - $Cs_5RZr(MoO_4)_6$ (5:1:2)

S_2 - $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ (1:1:1)



S_1 - $Cs_5RZr(MoO_4)_6$ (5:1:2);

S_2 - $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ (1:1:1)

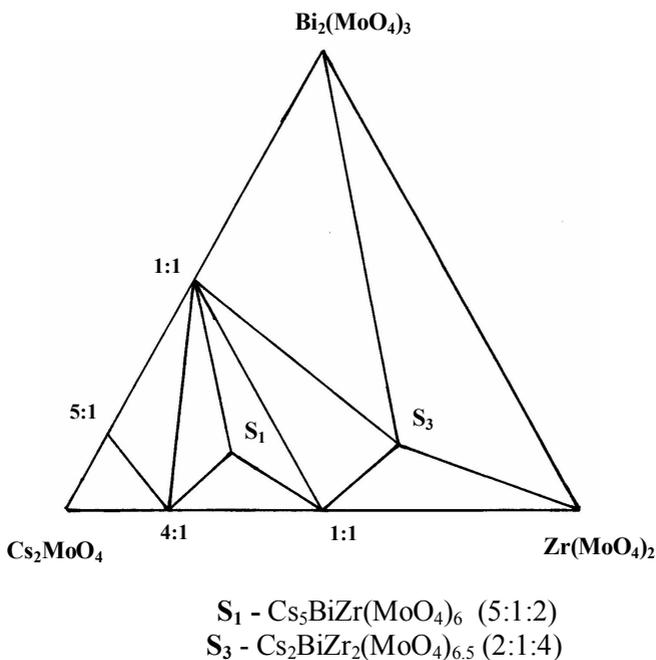


Рис. 1. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $Cs_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($R=Al, Fe, Cr, Sc, In, Bi$) при $500-550^\circ C$.

Методом раствор-расплавной кристаллизации при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы изоструктурных двойных молибдатов $CsR(MoO_4)_2$ ($R=Al, Fe$), они кристаллизуются в тригональной сингонии с пр.гр. $P \bar{3} m1$.

Кристаллическая структура исследованных молибдатов составлена из двух слоев, перпендикулярных оси c : один слой составлен из RO_6 -октаэдров, второй – из CsO_{12} -икосаэдров с общими ребрами. В этом же слое расположены и присоединенные к икосаэдрам через кислородные ребра MoO_4 -тетраэдры, которые, в свою очередь, имеют общие кислородные вершины с RO_6 -октаэдрами. Два соседних слоя имеют общие грани Cs -икосаэдров и Fe -октаэдров (рис.2).

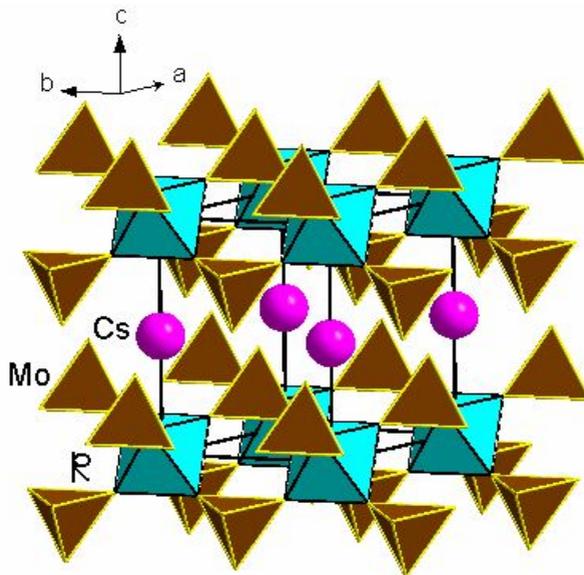
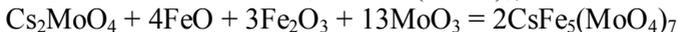


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{CsR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Fe}$) на плоскость (251). Атомы Cs представлены кружками.

Системы Cs-Fe(II, III)-Mo-O были изучены в условиях вакуума и получено три двойных молибдата: $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$.

Конечная температура синтеза для $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ составляла 750°C (30 часов), для $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ – 550°C (20 часов), монокристаллы были выращены из смесей Cs_2MoO_4 , Fe_2O_3 , FeO и MoO_3 по следующим химическим реакциям:



Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ относится к кубическому лангбейниту (пр.гр. $P2_13$, $Z=4$, $a=10.9161(2)\text{\AA}$, $V=1300.78(4)\text{\AA}^3$).

Основу структуры $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет ажурный трехмерный каркас из чередующихся Mo-тетраэдров и Fe-октаэдров, сочлененных общими вершинами (рис. 3). Способ этого сочленения таков, что в каркасе образуются крупные эллипсоидальные полости, в каждой из которых помещаются два атома цезия.

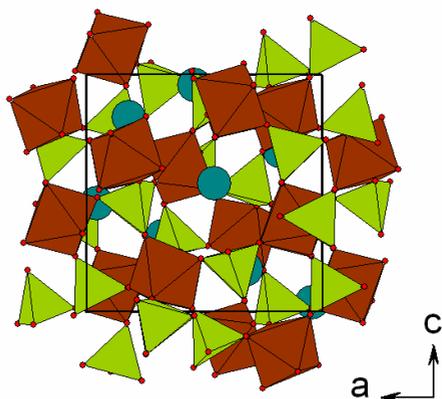


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ вдоль оси b

$\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр.гр. $P6_3/mmc$, $Z=2$) с параметрами элементарной ячейки: $a=6.292(3)$, $c=23.937(13)$ Å, $V=820.7(7)$ Å³. Двойной молибдат $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ имеет слоистое строение, каждый слой образован чередующимися MoO_4 -тетраэдрами и FeO_5 -бипирамидами, соединенными общими кислородными вершинами, при этом атомы Fe и Mo(2) располагаются в узлах почти плоской правильной гексагональной сетки, параллельной (001) и совпадающей с плоскостью m . На одну элементарную ячейку приходится два слоя (уровни $z=1/4$ и $z=3/4$, связанные между собой плоскостью скользящего отражения). Через апикальные вершины FeO_5 -бипирамид присоединяются $\text{Mo}(1)\text{O}_4$ -тетраэдры, а атомы цезия Cs, располагаясь между слоями, связывают их между собой (рис. 4).

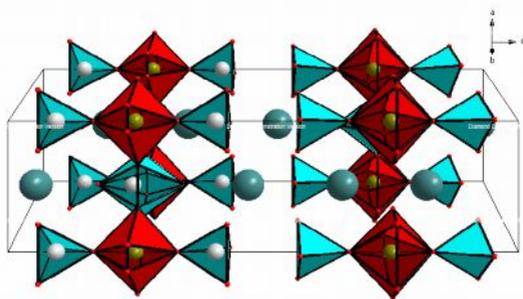


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ вдоль оси b

Молибдат состава $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/m$, $Z=2$) с параметрами элементарной ячейки: $a=6.9239(6)$, $b=21.4477(19)$, $c=8.6374(8)$ Å, $\beta=101.667(2)^\circ$, $V=1256.17(19)$ Å³. Структура состоит из FeO_6 -октаэдров и Fe_4O_{18} -блоков (из FeO_6 -октаэдров, сочлененных ребрами). MoO_4 -тетраэдры в структуре изолированы и соединяются общими кислородными вершинами с FeO_6 -октаэдрами (рис. 5).

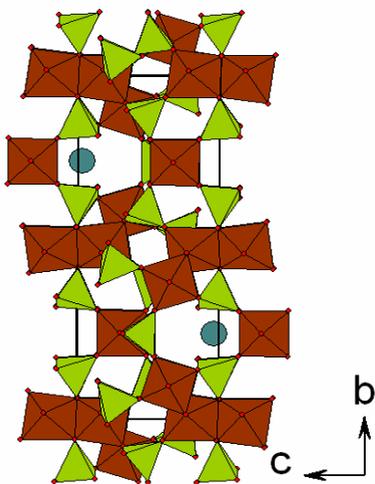


Рис. 5. Кристаллическая структура $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ вдоль оси a

Тройные молибдаты $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{R}=\text{Al}$, Cr , Fe , Ga , Sc , In) изоструктурны $\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$ (гексагональная сингония, пр.гр. $P6_3$, $Z=2$). Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$

Соединение	Параметры элементарной ячейки			$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
$\text{Cs}_5\text{AlZr}(\text{MoO}_4)_6$	10.376(1)	15.273(3)	1423.9(2)	645
$\text{Cs}_5\text{CrZr}(\text{MoO}_4)_6$	10.414(9)	15.308(2)	1437.7(3)	650
$\text{Cs}_5\text{GaZr}(\text{MoO}_4)_6$	10.430(3)	15.336(9)	1444.8(2)	660
$\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$	10.433(4)	15.342(9)	1446.2(2)	665
$\text{Cs}_5\text{ScZr}(\text{MoO}_4)_6$	10.528(1)	15.477(2)	1485.6(4)	690
$\text{Cs}_5\text{InZr}(\text{MoO}_4)_6$	10.539(2)	15.507(5)	1491.6(3)	695

Молибдат $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z=6$) с параметрами элементарной ячейки: $a=10.9569(2)$ $c=38.804(4)$ Å, $V=4138.4(4)$ Å³. Соединение плавится с разложением при 680°C.

Структура тройного молибдата $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся Мо-тетраэдров и двух сортов октаэдров – $(Bi,Zr)O_6$, соединяющихся друг с другом через общие O-вершины (рис. 6). В больших полостях каркаса размещаются два сорта катионов цезия. Эти Cs-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения.

Характерной особенностью структуры является статистическое распределение атомов Bi^{3+} и Zr^{4+} по двум кристаллографическим позициям M(1) и M(2), соответственно. Позицию M(1) предпочтительно занимают более крупные катионы, а именно Bi^{3+} . В особой точке на инверсионной оси - M(1) - размещаются $0.919 Bi + 0.081 Zr$, а в точке пересечения осей 2 и 3 (позиция M(2)) размещаются $0.919 Zr + 0.081 Bi$.

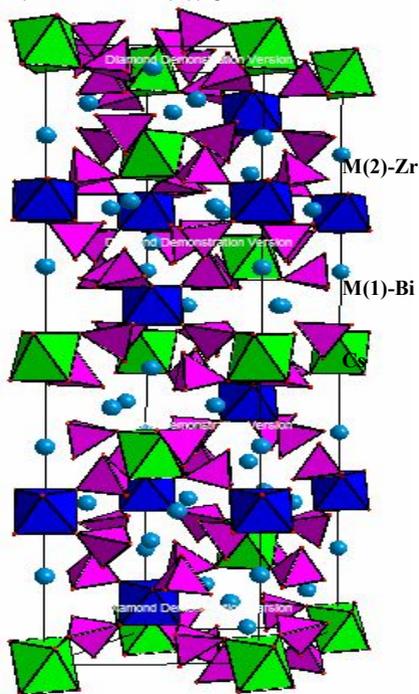


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ на плоскость (133). Кружками изображены атомы Cs.

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы тройных молибдатов $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$, (R=Al, Fe).

Кристаллическая структура представляет собой трехмерный смешанный каркас нового типа, образованный тремя типами полиэдров: а) Мо-тетраэдрами, б) соединяющимися с тетраэдрами через общие О-вершины октаэдрами $(R,Zr)O_6$ (R=Al, Fe) и в) CsO_{12} -полиэдрами (рис. 7).

В структуре выявлено статистическое распределение атомов R (Al, Fe) и Zr по девятикратной (в $\bar{1}$) позиции M(1). Коэффициент заселенности позиции M(1) = $2/3$ R (Al, Fe) + $1/3$ Zr.

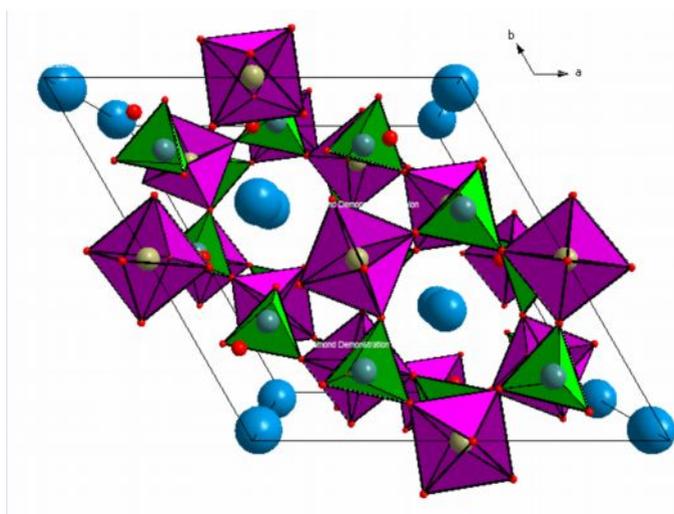


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ на плоскость (001)

Тройные молибдаты $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ (R=Ga, V) получены из оксидов Ga_2O_3 и V_2O_3 с триоксидом молибдена в виде порошка. Молибдат $Cs(VZr_{0.5})(MoO_4)_3$ синтезирован в условиях вакуума при температуре $550^\circ C$, в течение 50 часов. Соединения $Cs_5GaZr(MoO_4)_6$ и $Cs(GaZr_{0.5})(MoO_4)_3$ получены на воздухе при температурах 480° (200 ч) и $650^\circ C$ (50 ч), соответственно.

Параметры элементарных ячеек молибдатов $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ (R=Cr, Ga, V, Sc, In) определены по монокристалльным данным

$\text{Cs}(\text{FeZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (тригональная сингония, пр.гр. $R\bar{3}$, $Z=6$) (табл.2). Все полученные молибдаты плавятся инконгруэтно.

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Cs}(\text{RZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$

Соединение	Параметры элементарной ячейки			$T_{\text{пл}}$, °C
	a, Å	c, Å	V_2 , Å ³	
$\text{Cs}(\text{AlZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	12.9441(2)	12.0457(4)	1747.86(7)	800
$\text{Cs}(\text{CrZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	13.004(4)	12.099(5)	1771.96(4)	805
$\text{Cs}(\text{GaZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	13.061(4)	13.061(4)	1786.73(9)	810
$\text{Cs}(\text{FeZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	13.0876(2)	12.1619(3)	1804.06(6)	815
$\text{Cs}(\text{VZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	13.116(9)	12.185(3)	1810.68(5)	750
$\text{Cs}(\text{ScZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	13.395(2)	12.216(2)	1898.12(4)	850
$\text{Cs}(\text{InZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$	13.427(4)	12.247(5)	1912.13(11)	865

*-жирным шрифтом приведены данные, полученные на монокристаллах.

Получены и проанализированы колебательные спектры исследуемых соединений и проведено отнесение полос. Колебательные спектры молибдатов в основном содержат линии колебаний группы MoO_4 .

Теоретико-групповой анализ в приближении фактор-группы молибдатов $\text{Cs}(\text{RZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ ($R=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$) с пр. гр. $R\bar{3}$ (C_{3i}): $\Gamma_{\text{внутр}}=9A_g(\text{KP})+9E_g(\text{KP})+9A_u(\text{ИК})+9E_u(\text{ИК})$ предполагает появление 18 частот, активных в ИК, и 18 частот, активных в КР-спектрах; для соединения $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ с пр. гр. $R\bar{3}c$ (D_{3d}):

$\Gamma_{\text{внутр}}=5A_g(\text{KP})+4A_u(\text{ИК})+9E_g(\text{KP})+9E_u(\text{ИК})$, в эксперименте следует ожидать 14 линий КР и 13 полос ИК поглощения в области внутренних колебаний; для соединений $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($R=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) с пр. гр. $P6_3$ (C_6): $\Gamma_{\text{внутр}}=3A(\text{ИК, КР})+6E_1(\text{ИК, КР})+6E_2(\text{КР})$ предполагает появление 9 частот, активных в ИК, и 15 частот, активных в КР-спектрах [4].

В экспериментальных спектрах соединений с пр.гр. $R\bar{3}$ наблюдаются 6-8 ИК полос и 8-11 линий КР-спектра в области внутренних колебаний MoO_4 -тетраэдра, для тройных молибдатов с пр. гр. $P6_3$: 8-10 ИК полос и 15-16 линии КР, а для молибдата $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}c$): 6 ИК полос и 15 линий КР-спектра.

К внутренним колебаниям MoO₄-групп отнесены полосы с частотами 970–700 см⁻¹ (валентные) и 464–401 см⁻¹ (деформационные колебания).

Несоответствие числа экспериментально зарегистрированных линий КР-спектра и полос ИК-поглощения предсказанному теоретически свидетельствует о низкой симметрии положений атомов Мо.

В КР-спектре влияние трехвалентного катиона отражается на колебаниях, близких по энергии к собственным колебаниям катионной подрешетки, а именно на деформационных колебаниях. Помимо указанных, в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются линии, соответствующие трансляционным и либрационным колебаниям тетраэдра MoO₄. Колебания подрешетки цезия неактивны в спектре КР.

Анализ колебательных спектров (ИК- и КР- спектров) тройных молибдатов подтвердил изоструктурность соединений Cs₅RZr(MoO₄)₆ (R - все металлы, кроме Bi) CsRZr_{0.5}(MoO₄)₃ и центросимметричность тройных молибдатов с пр.гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$ соответственно.

Проведены измерения электрической проводимости тройных молибдатов в интервале температур от 200–500°С. Экспериментальные значения энергии активации проводимости E_a, удельной электрической проводимости σ и электронных чисел переноса показывают, что исследованные керамические образцы тройных молибдатов обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей при 400°С и выше (табл.3).

Таблица 3

Удельная электрическая проводимость σ и энергия активации проводимости E_a тройных молибдатов

Соединение	Удельная проводимость при 400°С, Ом ⁻¹ •м ⁻¹	t _c	Энергия активации, эВ
CsAlZr _{0.5} (MoO ₄) ₃	3.4·10 ⁻⁴	0.12	0.42
CsGaZr _{0.5} (MoO ₄) ₃	1.0·10 ⁻⁴	0.16	0.41
CsCrZr _{0.5} (MoO ₄) ₃	2.0·10 ⁻⁴	0.14	0.43
CsScZr _{0.5} (MoO ₄) ₃	1.1·10 ⁻⁴	0.18	0.33
CsInZr _{0.5} (MoO ₄) ₃	1.3·10 ⁻⁴	0.21	0.32
Cs ₂ BiZr ₂ (MoO ₄) _{6.5}	2.9·10 ⁻⁴	0.17	0.40
Cs ₅ BiZr(MoO ₄) ₆	0.7·10 ⁻⁴	0.19	0.45
Cs ₅ AlZr(MoO ₄) ₆	0.8·10 ⁻⁴	0.13	0.31
Cs ₅ FeZr(MoO ₄) ₆	1.2·10 ⁻⁴	0.15	0.36

Проведено тестирование магнитных свойств соединений с переходными металлами $\text{CsRZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$). Все исследованные молибдаты с переходными 3d-элементами являются парамагнитными при комнатной температуре и проявляют при низких температурах (ниже 10К) ферро- (или ферри-) магнитные взаимодействия. Как пример представлены графики зависимости магнитной восприимчивости ванадиевого аналога (рис. 8, 9).

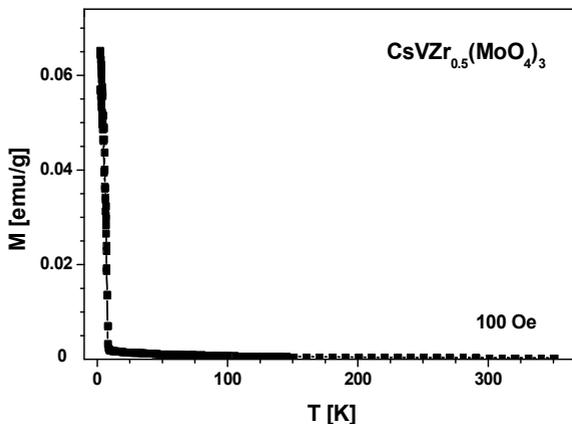


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{CsVZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

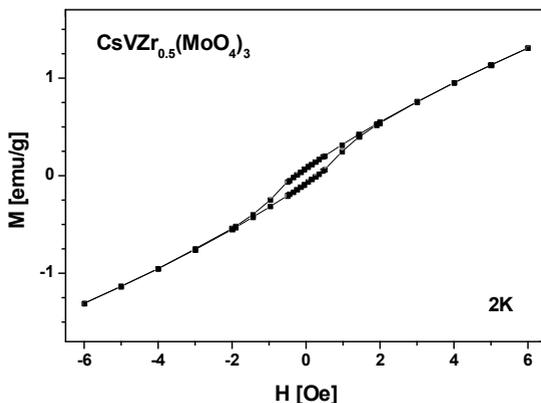


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости $\text{CsVZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ от напряженности поля

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены фазовые равновесия в тройных солевых системах в субсолидусной области систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{R}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Bi}$) и проведена их триангуляция. Определены оптимальные условия твердофазного синтеза молибдатов.
2. Установлено образование 3 двойных и 14 тройных молибдатов составов $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$, $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Cs}(\text{RZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (R = трёхвалентные редкоземельные элементы) и $\text{Cs}_2\text{BiZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$.
3. Методами раствор-расплавной кристаллизации и кристаллизацией из расплава при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы 8 соединений: $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$, $\text{CsR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Fe}$), $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Cs}(\text{RZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Fe}$).
4. На выращенных монокристаллах пяти двойных и трёх тройных молибдатов изучены их структуры. Показано, что соединения кристаллизуются в различных структурных типах (кубической, тригональной, гексагональной и моноклинной сингониях).
5. Определены кристаллографические и термические характеристики полученных соединений.
6. Анализ колебательных спектров (ИК- и КР- спектров) тройных молибдатов подтвердил изоструктурность соединений $\text{Cs}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ (R - все металлы, кроме Bi) $\text{CsRZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ и центросимметричность тройных молибдатов с пр.гр. $\bar{R}3c$ и $\bar{R}3$.
7. Установлено, что тройные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей при 400°C и выше.
8. Изучены магнитные свойства тройных молибдатов с переходными металлами $\text{CsRZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$) и выявлено наличие упорядоченных магнитных взаимодействий в магнитно-разбавленных системах $\text{CsRZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$.

Список цитируемой литературы

1. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$): Автореф. дис. канд. хим. наук. Иркутск. 2007. 22 с.

2. Чимитова О.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых тройных молибдатов в системах $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$): Автореф. дис. канд. хим. наук. Красноярск. 2008. 25 с.
3. Гроссман В.Г. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых молибдатов в системах $Pt_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$): Автореф. дис. канд. хим. наук. Иркутск. 2009. 23 с.
4. Фомичев В.В., Ефремов В.А., Балданова Д.Д., Кондратов О.И., Петров К.И. Исследование тригональных двойных молибдатов щелочных элементов с алюминием и скандием методами колебательной спектроскопии // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28. – № 5. – С. 1184-1190.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $Cs_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$, где $R = Al, Sc, In$ // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 9. С. 1454-1458 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).
2. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Аншиц А.Г., Верещагина Т.А., Курбатов Р.В., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазовое равновесие в системе $Cs_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ и кристаллическая структура нового тройного молибдата $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1585-1589 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).
3. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазовое равновесие в системе $Cs_2MoO_4 - Al_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ в субсолидусной области кристаллическая структура нового тройного молибдата $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 244-249 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).
4. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Бамбуров В.Г., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н. Синтез и кристаллическая структура нового тройного молибдата $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ // Доклады академии наук. 2010. раздел

- «Физическая химия». Т. 431. №1. С.58-62 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).
5. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в тройных солевых системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, где $R=Al, In$ // Вестник БГУ. Серия 1. Выпуск 3. Улан-Удэ, 2006. С. 3-6.
 6. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Базарова Ж.Г. Новые тройные молибдаты в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R=Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi$) // Вестник БГУ. Серия 1. Выпуск 3. Улан-Удэ, 2009. С. 96-99.
 7. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Базарова Ж.Г., Филлипова Н.И. Фазовые соотношения в тройной солевой системе $Cs_2MoO_4-Al_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ // Принципы и процессы создания неорганических материалов (III Самсоновские чтения): материалы междунар. симпозиума – Хабаровск: Изд-во «РИОТИП», 2006. С. 258.
 8. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Намсараева Т.В., Холмогорова В.Г., Тушинова Ю.Л., Санжаасурэн, Базарова Ж.Г. Поликатионные молибдаты тригональной сингонии // Keys issues in Chemistry and Environmental problems: материалы междунар. конф. Улан-Батор, 2006.-С. 15-16.
 9. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Бабыкина А., и др. Фазовые равновесия в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, $R=Al, Bi$ // Химия и биологически активные вещества природных соединений: материалы научно-практической конференции Сборник научных трудов ВСГУТУ, 2007. С. 103-106.
 10. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, где R – редкоземельные трехвалентные металлы и Y, Sc // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 75-летию со дня рождения чл.- корр. АН СССР М. В. Мохосоева. г. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2007. С. 103-104.
 11. Базаров Б.Г., Аншиц А.Г., Намсараева Т.В., Верещагина Т.А., Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, где $R = La, Ce, Nd$ // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 75-летию со дня рождения чл.- корр. АН СССР М. В. Мохосоева. г. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2007. С. 106-107.

12. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г. Синтез и структура новых тройных молибдатов в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, где R-редкоземельные трехвалентные металлы и Y, Sc // Сборник тезисов докладов на IV школу–семинар молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития». Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. С 19.
13. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Намсараева Т.В., Холмогорова В.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. Новые тройные молибдаты одно-трех-четырёхвалентных элементов // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. VI семинара СО РАН-УрО РАН. – Екатеринбург, 2006. – С. 22.
14. Чимитова О.Д., Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г., Дармаев Б.В. Фазовые равновесия в системах $Me_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-\Theta(MoO_4)_2$, где Me = Rb, Cs; R = Al, In; Θ = Hf, Zr // Актуальные проблемы современной науки: тр. междунар. форума.- Самара, 2007.- Ч. 7. С. 60-62.
15. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Намсараева Т.В., Субанакоев А.К., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. Поликатионные молибдаты и бораты щелочных и щелочно-земельных металлов – новая группа сложных оксидных соединений с полифункциональными свойствами // тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.-2007.- Т.2. - С. 105.
16. Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Chimitova O.D., Grossman V.G., Bazarova J.G. Phase relations in the systems $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-A(MoO_4)_2$, (M=Tl, Rb, Cs; R= Ln, Bi) // The Third International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources. Ulaanbaator, 2008. P. 222-223.
17. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Дымпилова Д.А., Буянтуева Т.Ю. Фазообразование в системах // Химия и биологически активные вещества природных соединений: материалы научно-практической конференции. Сборник научных трудов ВСГТУ, 2008. С. 106-110.
18. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Дымпилова Д.А. Фазообразование в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, R=Al, Fe, In, Bi // Материалы XLVI международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск, 2008. С. 97.
19. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г. Синтез и структура тройного молибдата $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$ // Химия – XXI век: Новые

технологии, новые продукты: сборник тезисов докладов X научно-практической конференции. Кемерово, 2008. С.193-194.

20. Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Bazarova J.G. Phase relations in the systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (R- Al, Ga, Cr, Fe, In, Sc, Bi) // The Third International Symposium Chemistry and Food Safety – 2008. Ulaanbaator, 2008. P. 61-62.

Автор выражает искреннюю благодарность за всестороннюю помощь и поддержку научному руководителю д.х.н., проф. Ж.Г. Базаровой; всем сотрудникам лаборатории оксидных систем БИП СО РАН, в особенности, д.ф.-м.н, с.н.с. Б.Г. Базарову, к.ф.-м.н., с.н.с. К.Н. Федорову; сотрудникам ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева к.ф.-м.н., в.н.с. Р.Ф. Клевцовой, с.н.с. Л.А. Глинской, к.х.н. Н.В. Куратьевой; сотрудникам IFW Dresden, Institute for Complex Materials Priv.-Doz. Dr. Helmut Ehrenberg и д.х.н. Д.А. Михайловой. Особая благодарность моим родителям и друзьям за оказанную помощь, поддержку и понимание.

Подписано в печать 10.04.2010. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 1.2 печ. л. Тираж 100. Заказ № 14.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6