

*На правах рукописи*

**Басович Ольга Михайловна**

**НОВЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ  
 $M_2\text{MoO}_4$ – $Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M$ = Ag, Tl)  
и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $M_2\text{MoO}_4$ – $Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M$ = K, Rb, Tl)**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**



Иркутск  
2006

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Хайкина Елена Григорьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Потапов Алексей Алексеевич

кандидат химических наук  
Воробьева Вера Павловна

Ведущая организация: Иркутский государственный  
технический университет

Защита диссертации состоится 6 июня 2006 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 в Иркутском государственном университете по адресу: 664043, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, к. 430 .

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г.Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан 18 апреля 2006г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, ст. науч. сотр.

*Скорникова*

Скорникова С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Успехи в развитии современного материаловедения в значительной мере обусловлены достижениями в области синтеза и исследования свойств неорганических веществ. Многие перспективные материалы получены на основе кислородсодержащих соединений редкоземельных элементов, среди которых солидное место занимают двойные молибдаты. Большинство опубликованных по этим объектам работ посвящено изучению фазообразования в системах  $M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$ , где  $M$  – щелочной металл, и характеристике существующих в них соединений. Между тем аналогичные серебро- и таллийсодержащие системы в мировой литературе не описаны. Исследователями синтезировались и изучались лишь фазы  $\text{TLn}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  – формульные аналоги  $MLn(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li}-\text{Cs}$ ). Отсутствие достаточно полной информации о фазообразовании в таллиевых и серебряных системах затрудняет выработку целостного представления о характере фазовых равновесий в сложнооксидных системах, влиянии природы однозарядного катиона на характер фазовых соотношений, состав, структуру и свойства образующихся соединений, а также не позволяет сделать надежное заключение о количестве фаз, существующих в них, и тем самым препятствует корректному исследованию систем большей размерности.

Традиционный подход при разработке 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 соединений с тетраэдрическим анионом, содержащих различные комбинации одно- и поливалентных катионов. В то же время, к моменту начала выполнения настоящей работы сведения о молибдатных фазах, содержащих наряду с редкоземельным элементом два разновеликих одновалентных катиона ограничивались, главным образом, результатами исследования физических свойств твердых растворов на основе двойных молибдатов, в структуру которых внедрялся второй щелочной металл.

Получение значительных рядов новых двойных и тройных лантаноидсодержащих молибдатов и выявление закономерностей образования этих фаз в зависимости от ионных радиусов одновалентных и редкоземельных элементов увеличат возможность целенаправленного изменения состава катионной части сложных солей и позволят влиять на различные свойства сложных молибдатов.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с Координационным планом Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов АН по проблемам "Физико-химические основы полупроводникового материаловедения" (2.21.1), "Неорганический синтез" (2.17.1) и являлась частью систематических исследований, проводимых в Бурятском институте естественных наук СО АН СССР (позже Байкальском институте природопользования СО РАН) по темам "Исследование закономерностей синтеза и изучение физико-химических свойств двойных, тройных молибдатов и вольфраматов; молибденовых и вольфрамовых гетерополисоединений" (1990–1997гг., № ГР 01950000923), "Разработка научных основ получения новых сложнооксидных и высокомолекулярных соединений и материалов на их основе" (1998–2000гг., № ГР 01980008521), "Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ" (2001–2005гг., № ГР 01200113788).

Работа поддержанна РФФИ (Грант РФФИ № 98-03-32508 "Синтез и исследование свойств сложнооксидных соединений молибдена с серебром и таллием") и программой фундаментальных исследований Президиума РАН "Направленный синтез неорганических и металлоксодержащих соединений, в том числе сложнооксидных соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI)" (94, 2003–2005гг.).

Цель работы заключалась в выявлении, получении и исследовании двойных и тройных молибдатов, содержащих одновалентные и редкоземельные элементы, установлении закономерностей образования этих соединений.

В соответствии с этим были поставлены следующие основные задачи:

1. изучение фазообразования в системах  $M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag, Tl}$ ) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4-M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K-Cs, Tl}$ ), проведение триангуляции тройных солевых систем;
2. синтез выявленных соединений в поликристаллическом состоянии;
3. определение структуры, кристаллографических и термических характеристик полученных соединений; изучение спектрально-люминесцентных свойств некоторых из них;
4. установление влияния природы однозарядных и редкоземельных катионов на характер взаимодействия в изученных системах и свойства образующихся фаз.

**Научная новизна работы.** В результате исследования двойных солевых систем  $M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Tl, Ag}$ ) выявлено и выделено в индивидуальном состоянии 22 новых двойных молибдата  $\text{Tl}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu, Y}$ ),  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  ( $\text{Ln} = \text{La-Tb}$ ) и новые триклинные

модификации  $TlLn(MoO_4)_2$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm$ ) Установлено, что  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  принадлежат к двум структурным группам: 1 – La; 2 – Pr–Lu, Y.  $Tl_5La(MoO_4)_4$  обладает пальмиеритоподобной структурой. Выращены монокристаллы  $Tl_5Pr(MoO_4)_4$  и  $Tl_5Er(MoO_4)_4$ . По монокристалльным данным этих соединений, представляющих новый структурный тип, определено строение изоструктурной серии двойных молибдатов  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  ( $Ln = Pr-Lu, Y$ ).

Методами порошковой рентгенографии и электронной просвечивающей микроскопии определено кристаллическое строение новой изоструктурной группы двойных молибдатов состава  $AgLn_5(MoO_4)_8$  и установлено, что они обладают шеелитоподобной несоразмерно модулированной структурой.

Выявлена новая модификация двойного молибдата  $KDy(MoO_4)_2$  и установлена ее структурная принадлежность.

Впервые установлено субсолидусное строение тройных солевых систем  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs, Tl$ ). Выявлено новое обширное семейство изоструктурных шеелитоподобных тройных молибдатов состава  $LiMLn_2(MoO_4)_4$ , включающее 23 представителя:  $M = K, Ln = Nd-Lu, Y; M = Tl, Ln = Ce-Eu; M = Rb, Ln = La-Eu$ . По порошковым данным уточнена структура  $LiMLn_2(MoO_4)_4$  и показана ее связь со структурами ряда двойных и тройных молибдатов. Установлены закономерности образования новых тройных соединений и определен критерий области существования этих фаз в ряду редкоземельных элементов.

Разработаны оптимальные режимы твердофазного синтеза новых двойных и тройных молибдатов, определены термические и кристаллографические характеристики большинства синтезированных фаз, в ряде случаев изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Прослежено влияние природы однозарядного и редкоземельного катионов на характер взаимодействия в исследованных системах и свойства существующих в них соединений.

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

Данные о фазовых отношениях в двойных и тройных солевых системах и образующихся в них соединениях могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по неорганической химии.

Рентгенографические данные по 24 новым соединениям включены в базу данных JCPDS PDF-2 с высшим знаком качества и могут быть

использованы для рентгенофазового анализа при исследовании фазовых соотношений в сложнокомпонентных системах.

Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств  $\text{LiRbLa}_2(\text{MoO}_4)_4\text{-Nd}^{3+}(\text{Eu}^{3+})$  свидетельствуют о перспективности применения соединений нового семейства тройных молибдатов  $\text{Li}MLn_2(\text{MoO}_4)_4$  как основы люминесцентных материалов.

**На защиту выносятся:**

- результаты изучения фазообразования в двойных и тройных солевых системах  $M_2\text{MoO}_4\text{-}Ln_2(\text{MoO}_4)$ ; ( $M = \text{Ag, Tl}$ ) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-}M_2\text{MoO}_4\text{-}Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K - Cs, Tl}$ );
- условия синтеза и результаты определения основных физико-химических характеристик новых соединений  $\text{Tl}_5Ln(\text{MoO}_4)_4$  ( $Ln = \text{La, Pr-Lu, Y, Ag}Ln_5(\text{MoO}_4)_8$  ( $Ln = \text{La-Tb}$ ),  $\text{Li}MLn_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K, Ln = Nd-Lu, Y; } M = \text{Tl, Ln = Ce-Eu; } M = \text{Rb, Ln = La-Eu}$ ) и новых модификаций  $\text{Tl}Ln(\text{MoO}_4)_2$  ( $Ln = \text{Pr, Nd, Sm}$ ),  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ ;
- результаты установления влияния природы однозарядных и редкоземельных катионов на характер взаимодействия в исследованных системах и свойства образующихся фаз.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации доложены и обсуждены на VI Всесоюзном совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама (Нальчик, 1988г.), VIII Международной конференции по тройным и многокомпонентным соединениям (Кишинев, 1990г.), V Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников (Саратов, 1990г.), I Международном семинаре по оксидным соединениям редких элементов памяти чл.-к. АН СССР М.В.Мохосоева (Улан-Удэ, 1991г.), научной Сессии Бурятского научного центра (Улан-Удэ, 1994г.), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы – 2000" (Екатеринбург, 2000г.), Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 70-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В.Мохосоева (Улан-Удэ, 2002г.), V семинаре СО РАН – УРО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 2005г.).

Основное содержание работы изложено в 28 публикациях, в том числе 9 статьях в международных и центральных российских академических журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 4 глав экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы (246 наименований) и Приложения. Работа изложена на 191 странице печатного текста, включая 56 рисунков и 36 таблиц (в том числе 1 рисунок и 8 таблиц Приложения).

## Основное содержание работы

В литературном обзоре рассмотрены сведения по фазообразованию в двойных системах, содержащих молибдаты одновалентных металлов и РЗЭ. Обобщены и проанализированы данные о составах, способах получения, полиморфизме, типах структур и свойствах двойных молибдатов. Показано, что, несмотря на наличие большого количества публикаций, посвященных изучению фазовых соотношений в системах  $M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M$  – щелочной металл), системы с  $M = \text{Ag, Tl}$  не исследовались. Во второй части обзора представлен анализ литературных данных по сложным соединениям с тетраэдрическими анионами, содержащим разновеликие однозарядные катионы и трехвалентные металлы. Сведения об исследовании фазообразования в тройных лантаноидсодержащих молибдатных системах с одновалентными металлами отсутствуют. На основании проведенного анализа сформулированы цели настоящей работы

## Экспериментальная часть

### Исходные вещества. Основные методы синтеза и исследования.

В качестве исходных соединений в работе использовали молибдаты Li, K, Rb и Cs, полученные отжигом стехиометрических смесей соответствующих карбонатов (все “ос.ч.”) или нитратов (все “х.ч.”) щелочных металлов и триоксида молибдена (“х.ч.”) в интервале температур 400–800°C (80–100ч). В ряде случаев применяли промышленные реактивы  $M_2\text{MoO}_4$  (Li, K, Cs) (все “ч.”)  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4$  синтезировали прокаливанием  $\text{TiNO}_3$  (“х.ч.”) и  $\text{MoO}_3$  (350–500°C, 50 ч) или  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (“х.ч.”) и  $\text{MoO}_3$  (450–500°C),  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  – из  $\text{AgNO}_3$  (“х.ч.”) и  $\text{MoO}_3$  (350–450°C, 40–50 ч).

$Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  получали в результате многостадийного отжига оксидов (содержание основного компонента не менее 99.9%), карбонатов или нитратов РЗЭ (все “х.ч.”) с  $\text{MoO}_3$ .

Образцы для исследования готовили по обычной керамической технологии. Прокаливание реакционных смесей проводили в фарфоровых или алюмовых тиглях на воздухе в муфельных печах СНОЛ 1,6.2,5.1/П-И2 и МП-2У. Достижение равновесия контролировали рентгенографически.

Субсолидусное строение тройных солевых систем устанавливали методом “пересекающихся разрезов”

Монокристаллы новых соединений получали кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Оптимальные условия подбирали эмпирически исходя из диаграмм состояния двойных солевых систем. Опыты по кристаллизации проводили в шахтной печи. Температура кристаллизации поддерживалась

терморегулятором РИФ-101 с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Процесс охлаждения осуществлялся автоматически с заданной скоростью.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли, в основном, на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРФ-2.0 (CuK $\alpha$ -излучение, интервал углов  $2\Theta$  от 7 до 60 град.) В отдельных случаях использовали автодифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (CuK $\alpha$ -излучение,  $2\Theta = 7-100$  град., шаг сканирования 0.02 град., первичная обработка рентгенограмм по программе PROFAN). Рентгенограммы всех новых соединений и образцов из области твердых растворов получали в фокусирующей камере-монохроматоре FR-552 фирмы Enraf-Nonius (CuK $\alpha$ -излучение, внутренний стандарт – Ge). Для непосредственного наблюдения за изменением структуры вещества при нагревании проводили высокотемпературные рентгенографические исследования (дифрактометр ДРОН-2.0, приставка ГПТБ-1500, CoK $\alpha$ -излучение). Параметры элементарных ячеек рассчитывали методом подбора изоструктурного соединения. Если структурный прототип установить не удавалось, использовали комплекс программ TREOR либо монокристалльные данные. Метрические характеристики уточняли МНК.

Рентгеноструктурный анализ (РСтA) выраженных нами монокристаллов выполнен в ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Рентгенодифракционные данные для уточнения параметров решетки и определения структуры соединений получены при комнатной температуре на автодифрактометре Bruker-Nonius X8APEX с двумерным CCD детектором (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ф-сканирование с интервалом сканирования  $0.5^\circ$ ) в полусфере обратного пространства. Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнялись с помощью комплекса программ SHELLXL-97.

Для уточнения строения некоторых соединений применяли полнопрофильный метод анализа поликристаллов (метод Ритвельда). Массивы экспериментальных данных для уточнения структур Li $Mn_2$ (MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> получены в ИФТТ РАН (г. Черноголовка) на порошковом дифрактометре SIEMENS D500 (CuK $\alpha 1$ -излучение, SiO<sub>2</sub>-монохроматор, позиционно-чувствительный детектор BRAUN, интервал углов  $2\Theta$  от 7 до 100 град., шаг сканирования 0.02 град.). Данные для определения кристаллической структуры AgPr<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> получены на автодифрактометре STADI-P (CuK $\alpha 1$ -излучение, изогнутый Ge монохроматор, режим пропускания, линейный PSD, ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова). Уточнение по Ритвельду несоразмерной модулированной структуры проведено с использованием пакета программ JANA 2000.

Изображения электронной дифракции (ЭД) получены на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20, снабженном

приставкой LINK 2000 для изучения локального элементного состава методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС). Эксперименты электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) осуществляли с помощью микроскопа JEOL 4000 EX (напряжение 400 кВ). Эксперименты ЭД, РФС и ЭМВР синтезированных нами образцов выполнены к х.н. В.А. Морозовым (МГУ им. М.В. Ломоносова) в Антверпенском университете (Бельгия).

Дифференциальные и термогравиметрические исследования проводили на дериватографах OD-102 и OD-103 фирмы МОМ. Величина навески составляла 0.3–0.7 г, скорость подъема температуры 10 град./мин, максимальная температура нагрева 1100°C. Ошибка в определении температуры  $\pm 10^\circ$ .

Визуально-полтермический анализ (ВПА) выполняли с помощью длиннофокусной оптической системы (регулятор – ПИТ-3Б с программным датчиком температуры), либо с использованием поляризационного микроскопа ПОЛАМ-211С с нагревательным столиком.

Колебательные (ИК- и КР) спектры соединений сняты на ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре IR-200 фирмы Thermo Nicolet (таблетирование с КBr), спектры КР на приборе EQUINOX-55, снабженном приставкой FRA-106S фирмы Bruker (возбуждение лазером Nd-YAG,  $\lambda = 1064$  нм).

Определение плотности осуществляли в четыреххлористом углероде при 22°C пикнометрическим методом. Ошибка в определении плотности не превышала  $\pm 0.05$  г/см<sup>3</sup>.

Кроме того, были исследованы спектрально-люминесцентные свойства некоторых синтезированных в работе образцов. Спектры люминесценции получены в Московском институте радиотехники, электроники и автоматики и лаборатории синхротронного излучения кафедры оптики и спектроскопии физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

### **Синтез и исследование двойных молибдатов одновалентных и редкоземельных элементов**

Фазообразование в системах  $M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Tl, Ag}$ ) изучено наиболее подробно на примерах.  $M = \text{Tl}$ ,  $Ln = \text{Pr, Er}$  и  $M = \text{Ag}$ ,  $Ln = \text{Pr, Sm, Er, Yb}$  в интервале концентраций 0–100 мол. %  $Ln_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Система  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  исследована методами РФА, ДТА с привлечением визуальной полтермии и ВТРФА. Ее  $T$ – $x$ -диаграмма представлена на рис. 1. Как видно, в системе образуются две промежуточные фазы, одна из которых,  $\text{Tl}_5\text{Pr}(\text{MoO}_4)_4$ , выявлена впервые. Фазовые соотношения в системе  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ , изученной

рентгенографически, подобны предыдущей. В ней зафиксировано существование двух соединений составов 5:1 и 1:1. Формирования твердых растворов на их основе и на основе исходных компонентов не обнаружено.

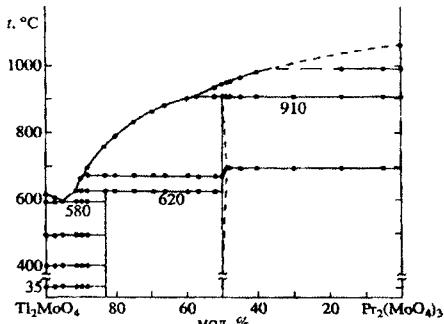


Рис. 1  $T$ - $x$ -диаграмма системы  
 $Tl_2MoO_4$ - $Pr_2(MoO_4)_3$

В системах с остальными РЗЭ выявлены новые двойные молибдаты  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  и подтверждено существование описанных в литературе фаз состава 1:1. В соединениях с Pr, Nd и Sm обнаружена новая модификация, не имеющая структурных аналогов среди известных фаз  $TlLn(MoO_4)_2$ . По данным РФА  $TlLn(MoO_4)_2$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm$ ) изоструктурны низкотемпературному триклиническому  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$ .

Их кристаллографические характеристики представлены в табл. 1

Таблица 1

Кристаллографические характеристики  $TlLn(MoO_4)_2$   
со структурой  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ )

$Ln$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, {}^\circ$	$\beta, {}^\circ$	$\gamma, {}^\circ$	$V, \text{\AA}^3$
Pr	11.590(2)	5.3700(8)	7.032(1)	112.47(1)	111.59(1)	90.76(1)	369.98
Nd	11.614(2)	5.3524(8)	7.002(1)	112.46(1)	111.55(1)	90.83(1)	368.01
Sm	11.628(1)	5.3147(7)	6.933(1)	112.44(1)	111.40(1)	90.96(1)	362.60

Соединения состава  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  образуются со всеми лантаноидами от La до Lu, включая Y. Они получены по керамической технологии из  $Tl_2MoO_4$  и  $Ln_2(MoO_4)_3$  (450–500°C, 40–50 ч). Температуры плавления различных представителей этого семейства меняются незначительно, но в общем по ряду РЗЭ закономерно понижаются от 630°C (La) до 580°C (Lu).

Методами РФА и ДТА установлено, что первичным продуктом твердофазного взаимодействия молибдатов таллия и лантаноидов является двойной молибдат с максимальным содержанием одновалентного металла. Рентгенографически появление в реакционных смесях  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  фиксируется после отжига при 300°C; формирование фазы 1:1 наблюдалось, начиная с 350°C.

$Tl_5La(MoO_4)_4$  и, по-видимому  $Tl_5Ce(MoO_4)_4$  (не выделен в однофазном состоянии), как все фазы  $M_5Ln(MoO_4)_4$  ( $M = K, Rb$ ), принадлежат к

семейству пальмиерита. По данным РФА и колебательной спектроскопии остальные 13 членов ряда  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  ( $Ln = Pr-Lu, Y$ ) изоструктурны между собой. Модификация, аналогичная  $Tl_5La(MoO_4)_4$ , в условиях эксперимента для них не обнаружена. На первом этапе определение кристаллографических характеристик этой группы соединений проводилось по порошковым спектрам с использованием комплекса программ TREOR. Рентгенограммы  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  ( $Ln = Pr-Lu, Y$ ) проиндексированы в предположении моноклинной сингонии с параметрами элементарных ячеек, заключенными в пределах  $a = 18.214(4)-18.009(3)\text{\AA}$ ,  $b = 6.233(2)-6.171(1)\text{\AA}$ ,  $c = 16.867(3)-16.658(3)\text{\AA}$ ,  $\beta = 101.22(2)-100.78(3)^\circ$ .

В дальнейшем использование  $T$ - $x$ -диаграммы системы  $Tl_2MoO_4-Pr_2(MoO_4)_3$  позволило определить необходимый для роста состав шихты, условия проведения эксперимента и, несмотря на малую ветвь кристаллизации (рис. 1), вырастить по раствор-расплавной технологии пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы  $Tl_5Pr(MoO_4)_4$  и  $Tl_5Er(MoO_4)_4$ .

РСТА полученных монокристаллов, проведенный в группе д.х.н. Солодовникова С.Ф. (лаборатория кристаллохимии ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск.), подтвердил правильность определения кристаллографических характеристик  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  по порошковым данным.

Общий вид структуры представлен на рис. 2. Характерной структурной деталью являются тянувшиеся вдоль оси  $b$  ажурные ленты из соединенных вершинами  $MoO_4$ -тетраэдров и кислородных семивершинников вокруг  $Ln$  (рис. 3). Еще одна особенность строения — расщепление позиции одного из атомов кислорода  $Mo(1)O_4$ -тетраэдра (рис. 2), не входящего в состав ленты. Между лентами расположены катионы  $Tl^+$  с КЧ = 9–11.

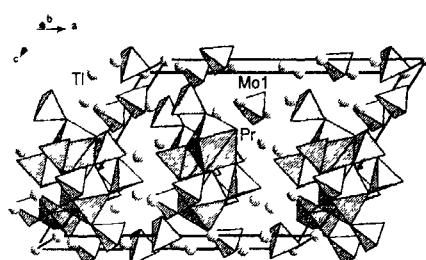


Рис. 2 Общий вид структуры  $Tl_5Pr(MoO_4)_4$

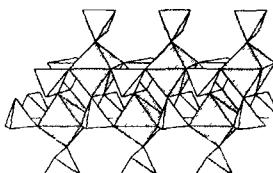


Рис. 3 Цепь  $PrO_7$ -полиэдров и  $MoO_4$ -тетраэдров в структуре  $Tl_5Pr(MoO_4)_4$ .

Системы  $Ag_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $Ln = Pr, Sm, Er$  и  $Yb$ ) изучены рентгено- и, частично, термографически. В двух последних из них других

соединений, кроме описанных ранее в литературе  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ , не обнаружено. Исследование взаимодействия в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm}$ ), наряду с уже известными  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ , позволило выявить новые фазы состава  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . Рентгенографически образование двойных молибдатов состава 1:1 фиксируется с  $400^\circ\text{C}$ . Формирование соединений 1:5 происходит при более высокой температуре. Обе промежуточные фазы построены на основе структуры шеелита и обладают широкими областями гомогенности. Так, протяженность твердых растворов, закаленных с  $750^\circ\text{C}$ , на основе  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Pr, Sm}$ ) оценена в  $\sim 10\text{--}12$  мол %; на основе  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  в тех же условиях составляет, по-видимому, не менее 15 мол %. С учетом результатов изучения систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm}$ ) исследована возможность существования фаз со стехиометрией 1:5 и с другими лантаноидами. Установлено, что  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  образуются с РЗЭ от лантана до голмия, однофазные препараты получены с  $\text{Ln} = \text{La--Tb}$ . Соединения синтезированы прокаливанием стехиометрических смесей  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  при температурах  $500\text{--}850^\circ\text{C}$  в течение 70 ч. Для получения цериевой соли использовались трехкомпонентные смеси  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3$ . В этом случае отжиг начинали при более низкой температуре ( $350^\circ\text{C}$ ).

По данным РФА все синтезированные соединения  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  изоструктурны между собой и изоформульным двойным молибдатам лантаноидов с литием, натрием и калием.

Кристаллическое строение предоставленного нами поликристаллического препарата  $\text{AgPr}_5(\text{MoO}_4)_8$  определено сотрудниками ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова А.В. Мироновым и к.х.н. В.А. Морозовым. Состав синтезированного вещества подтвержден РФС. Установлено, что соединение построено на основе шеелита, причем реальная структура лучше описывается с позиций (3+1)D формализма. По данным ЭД  $\text{AgPr}_5(\text{MoO}_4)_8$  обладает несоразмерной модулированной структурой и кристаллизуется в суперпространственной группе  $B2/b(\alpha\beta0)$  с параметрами ячейки  $a \approx 7.50 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 5.30 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.74 \text{ \AA}$ ,  $\gamma \approx 135^\circ$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.56\mathbf{a}^* + 0.59\mathbf{b}^*$ . Уточнение строения методом порошковой рентгенографии проведено в шеелитовой установке  $I2/b(\alpha\beta0)$  с  $a = b = 5.3013(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7407(11) \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{q} = 1.14690(14)\mathbf{a}^* + 0.58921(12)\mathbf{b}^*$  и фиксированным углом  $\gamma = 90^\circ$ . Показано, что структура катион-дефицитного  $\text{AgPr}_5(\text{MoO}_4)_8$  может рассматриваться как структура кристаллографического сдвига с несоразмерным упорядочением вакансий и катионов и незначительными позиционными модуляциями всех атомов. Модель слоя в структуре  $\text{AgPr}_5(\text{MoO}_4)_8$  представлена на рис. 4.

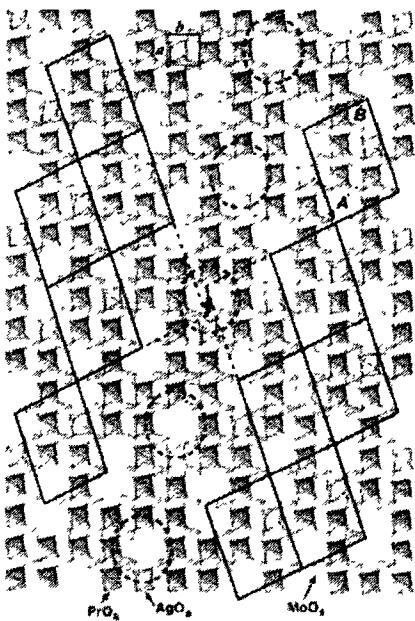


Рис. 4 Модель слоя в модулированной структуре  $\text{AgPr}_5(\text{MoO}_4)_8$ .

Установки  $I2/b$  обозначены квадратом. Упорядочение вакансий создает сверхрешетку (обозначенную сплошными линиями), которая искажена образованием только одной вакансии (пунктирные кружки). Стрелка показывает смещающий вектор для структуры сдвига. Позиционные модуляции не включены

### Тройные молибдаты лития, одновалентных металлов и РЗЭ

С целью выявления новых лантаноидсодержащих фаз методом “пересекающихся разрезов” с учетом литературных и полученных нами данных по двойным ограняющим системам исследована субсолидусная область тройных солевых систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Наиболее типичные варианты триангуляции представлены на рис. 5.

Фазообразование в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  изучено на примере систем с участием La, Nd, Dy и Er. Такой выбор лантаноидов позволил учесть практически все стехиометрическое и структурное многообразие существующих в данных системах двойных молибдатов и проследить за изменением вида триангуляции тройных солевых систем рассматриваемого типа в зависимости от природы РЗЭ.

В результате исследований, проведенных в интервале температур 350–800°C, установлено, что в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ , Dy, Er) на квазибинарном разрезе  $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2\text{--KLn}(\text{MoO}_4)_2$  образуются тройные молибдаты состава  $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ , не имеющие заметных областей гомогенности и разлагающиеся в твердой фазе. В аналогичной лантановой системе промежуточных соединений не выявлено. На

квазибинарном разрезе  $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2\text{--KLa}(\text{MoO}_4)_2$  происходит формирование твердых растворов.

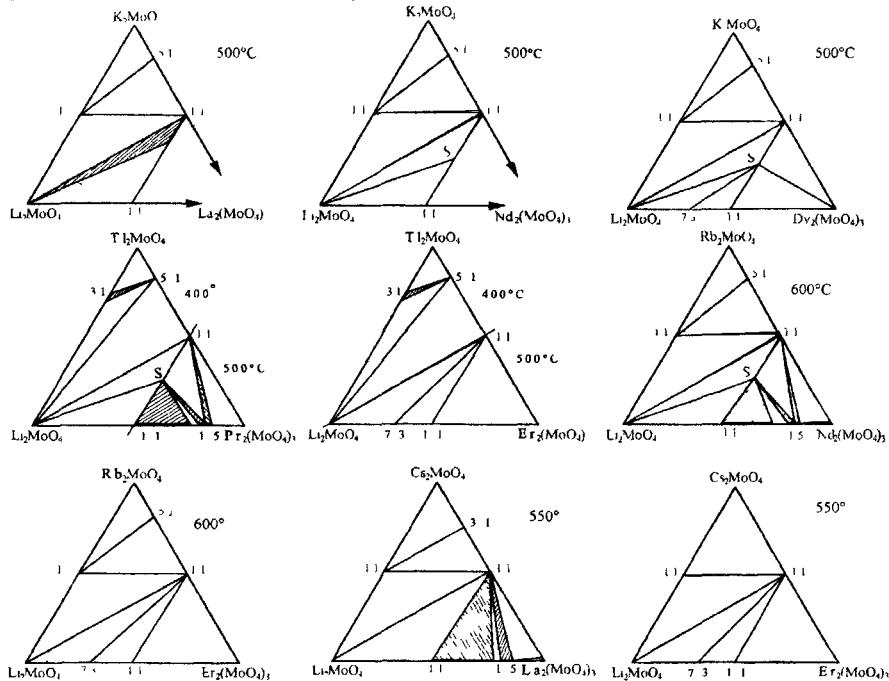


Рис. 5 Схемы фазовых соотношений в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}L\text{n}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K--Cs, Tl}$ ),  $S = \text{Li}ML\text{n}_2(\text{MoO}_4)_4$ .

Установлено, что соединения состава  $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуют РЗЭ от Nd до Lu, включая Y. В индивидуальном состоянии они получены с Nd–Tm, Y.

Тройные молибдаты  $\text{LiRbLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  обнаружены с  $Ln = \text{La--Eu}$ . В качестве модельных объектов при исследовании фазовых равновесий выбраны системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

В эрбииевой системе промежуточные фазы не выявлены.

Система с Nd характеризуется наличием единственного промежуточного соединения  $\text{LiRbNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Разрез  $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2\text{--RbNd}(\text{MoO}_4)_2$ , на котором происходит формирование тройного молибдата, изучен в полном концентрационном диапазоне. На основании кривых нагревания и РФА закаленных образцов построена его фазовая диаграмма (рис. 6).

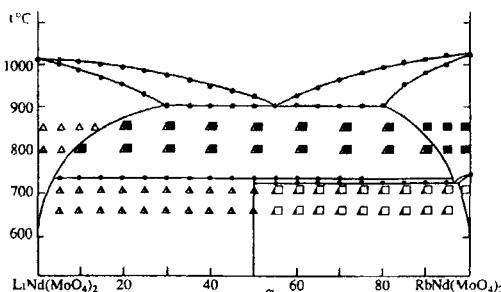


Рис. 6 Фазовая диаграмма разреза  
 $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$ .

эвтектическим с образованием граничных твердых растворов.

Учитывая близость ионного радиуса  $\text{Tl}^+$  к  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , не исключалась возможность существования соединений  $\text{Li}_2\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_4$  и с неподелочным галлием.  $\text{LiTlLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  обнаружены с  $\text{Ln}$  от  $\text{Ce}$  до  $\text{Eu}$  включительно

Изучение твердофазного взаимодействия и установление субсолидусного строения тройных солевых систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  проводилось на примере систем с празеодимом и эрбием.

В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  образования промежуточных соединений другой стехиометрии, кроме  $\text{LiTlPr}_2(\text{MoO}_4)_4$ , во всем интервале температур не зафиксировано. Разрез  $\text{LiPr}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{TlPr}(\text{MoO}_4)_2$ , на котором формируется тройной молибдат, исследован более детально. Установлено, что при температуре, превышающей  $T_{\text{разл}}$   $\text{LiTlPr}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $640^\circ\text{C}$ ), он становится эвтектическим, эвтектическая горизонталь проходит при  $840^\circ\text{C}$ . В отличие от высокотемпературной области аналогичного рубидиевого разреза  $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$ , характеризующегося образованием протяженных граничных твердых растворов, взаимная растворимость  $\text{LiPr}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{TlPr}(\text{MoO}_4)_2$  при  $800^\circ\text{C}$  (по данным РФА образцов, закаленных от этой температуры) не превышает 2.5–3.0 мол. %.

Поскольку характер фазовых равновесий в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  в ряду  $\text{Ce}$ – $\text{Eu}$  существенно не меняется, можно полагать, что системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  с указанными лантаноидами будут иметь субсолидусное строение, аналогичное тройной системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$  каких-либо промежуточных соединений не обнаружено.

Изучение фазовых равновесий в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  и  $\text{Er}$ ) позволило выявить квазибинарные разрезы и определить их субсолидусное строение. Рентгенографически установлено, что образования тройных молибдатов в них не происходит. Исходя из изоформульности фаз, существующих на сторонах концентрационных треугольников  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ , можно

Как видно,  $\text{LiRbNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  не обладает заметной областью гомогенности. Растворимость этого соединения в исходных компонентах незначительна и составляет не более 3.5–2.5 мол. %. При температуре, превышающей температуру распада тройного молибдата в твердой фазе, вид фазовой диаграммы кардинально меняется. Разрез становится

предположить, что по характеру триангуляции системы рассматривающего типа для всего ряда РЗЭ разобьются на три группы: La–Nd; Sm–Tb; Dy–Lu, Y.

Таким образом, в результате исследования фазовых равновесий в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $M_2\text{MoO}_4$ – $Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K–Cs, Tl}$ ) выявлена большая группа новых тройных лантаноидсодержащих молибдатов общей формулы  $\text{Li}MLn_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K, } Ln = \text{Nd–Lu, Y; } M = \text{Tl, } Ln = \text{Ce–Eu; } M = \text{Rb, } Ln = \text{La–Eu}$ ). Соединения термически не стабильны и выше 570–725°C (табл. 2) разлагаются в твердой фазе на соответствующие двойные молибдаты. Исключение составляют цериевые соли, распад которых при нагревании на воздухе сопровождается частичным окислением Ce(III) до Ce(IV).

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики  
 $\text{Li}MLn_2(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ )

$Ln$	Параметры элементарной ячейки					$\rho_x$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{разл.}}$ , °C
	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V$ , Å <sup>3</sup>			
<b>K</b>								
Nd	5 315(1)	12 857(1)	19 470(5)	92 260(6)	1329.4	4.87		610
Sm	5 278(1)	12.751(1)	19 440(4)	92 408(5)	1307.2	4.95	4.92	650
Eu	5 262(1)	12 712(1)	19 421(5)	92 471(6)	1297.9	5.06		705
Gd	5 246(1)	12 667(1)	19 405(3)	92.53(1)	1288.1	5.14		720
Tb	5.229(1)	12 626(1)	19 390(6)	92.540(6)	1278.9	5.20		720
Dy	5 217(1)	12 572(1)	19 384(7)	92 665(6)	1270.0	5.28		725
Y	5 202(1)	12.557(2)	19.384(3)	92 734(7)	1264.8	4.53		690
Ho	5 1980(3)	12 5480(8)	19 374(1)	92 722(5)	1262.2	5.34		690
Er	5.187(2)	12 522(6)	19 372(7)	92 79(2)	1256.8	5.39		670
Tm	5.173(1)	12 485(1)	19 363(2)	92.841(7)	1249.0	5.44		650
Yb	5 161(1)	12 463(2)	19 362(3)	92.93(2)	1243.8	5.51		610
Lu	5.145(2)	12 437(4)	19.349(5)	92 98(3)	1236.4	5.56		590
<b>Tl</b>								
Ce	5 3525(4)	13 054(1)	19 630(2)	92.420(7)	1370.4	5.47		570
Pr	5 333(1)	12 994(2)	19.613(6)	92 604(8)	1357.8	5.54		640
Nd	5 312(1)	12.936(1)	19.611(4)	92.659(5)	1346.0	5.62	5.61	630
Sm	5 277(1)	12 838(2)	19 595(5)	92 753(8)	1326.0	5.77		630
Eu	5 265(2)	12 799(2)	19.595(6)	92 906(6)	1318.8	5.82		570
<b>Rb</b>								
La	5 373(1)	13 181(1)	19 693(4)	92 207(6)	1393.6	4.81	4.82	725
Ce	5 3482(4)	13 092(1)	19 626(1)	92 295(6)	1373.1	4.89		625
Pr	5 328(1)	13 029(1)	19 619(3)	92 385(4)	1360.8	4.95		720
Nd	5 308(1)	12 970(1)	19 604(3)	92 467(4)	1348.2	5.03	5.00	720
Sm	5.276(1)	12.876(2)	19 579(7)	92 657(7)	1328.6	5.16		670
Eu	5 261(1)	12.839(1)	19 577(7)	92 716(6)	1320.8	5.21		640

Установлено, что  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  изоструктурны между собой, одноформульным висмутсодержащим фазам с K, Tl и Rb и кристаллизуются в моноклинной сингонии (табл. 2). Кристаллическое строение нового семейства тройных молибдатов уточнено по порошковым данным методом Ритвельда на примере  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ). В качестве исходных позиционных параметров использованы координаты атомов в структуре  $\text{LiRbBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  [1].

Структуры изученных соединений  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  относятся к классу слоистых (рис. 7). Их характерной особенностью являются ажурные слои, образованные восьмивершинниками  $\text{NdO}_8$  и присоединенными к ним через общие вершины тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ . Соседние слои из восьмивершинников и тетраэдров связаны между собой через десятивершинники  $\text{MO}_{10}$  и октаэдры  $\text{LiO}_6$  (рис. 8 а, б).

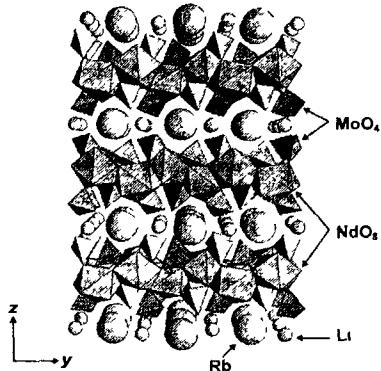


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры  $\text{LiRbNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  на плоскость  $yz$

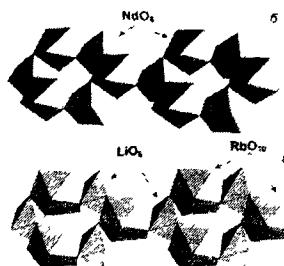


Рис. 8. Слои в структуре  $\text{LiRbNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , образованные а - десятивершинниками  $\text{RbO}_{10}$  и октаэдрами  $\text{LiO}_6$ , б - восьмивершинниками  $\text{NdO}_8$

На некоторых образцах новой серии тройных молибдатов испытаны люминесцентные свойства. В соединениях  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ ) подобие спектров люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$ , соответствующих переходам  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , свидетельствует о слабом влиянии природы катиона  $M^+$  на спектрально-люминесцентные свойства. Время жизни возбужденного состояния  $\text{Nd}^{3+}$   ${}^4F_{3/2}$  во всех исследованных соединениях не велико, что указывает на сильное концентрационное тушение люминесценции неодима. Квантовый выход люминесценции в  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  невысок, что затрудняет ее регистрацию.

В отличие от тройных молибдатов  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , образцы серии  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$  с небольшим содержанием активатора имели значительно лучшие люминесцентные характеристики. Максимум

интенсивности свечения наблюдался при концентрации неодима 5 ат %, время жизни при этой концентрации составляло 125 мкс. Отметим, что это в 2,5 раза выше интенсивности свечения граната с той же концентрацией неодима и при тех же условиях возбуждения.

По данным РФА, в системе  $\text{LiRbLa}_2(\text{MoO}_4)_4$ – $\text{LiRbEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуется непрерывный ряд твердых растворов. Для исследования люминесцентных свойств использовали образцы составов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  с  $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2$ . Интенсивность свечения увеличивается с ростом концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  вплоть до значения  $x = 1$  (50 ат. %). В образцах с  $x = 1.5$  и 2 (75 % и 100 %  $\text{Eu}^{3+}$ ) интенсивности люминесценции уменьшается в 3 и 6 раз, соответственно. Состав, содержащий 50 ат. %  $\text{Eu}^{3+}$ , является самым ярким из изученной серии люминофором и имеет наиболее высокий квантовый выход. Время жизни возбужденного состояния, измеренное при комнатной температуре, для него составляет  $\tau = 400$  мкс. Концентрационное тушение люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  не велико и происходит на самих центрах свечения. Таким образом, при создании красных люминофоров и активных сред лазеров на основе данных материалов концентрацию европия можно изменять в широких пределах при сохранении высокой эффективности люминесценции. Кроме того, изученные фазы обладают высокой цветопередачей. В основном диапазоне светятся три узкие полосы при  $\sim 612, 613$  и  $615$  нм, представляющие яркий красный монохромный цвет. Это удобно при создании экранных люминофоров, которые обладают высокой контрастностью цветов.

### Обсуждение результатов

Полученные результаты в совокупности с литературными данными позволяют представить более полную картину фазообразования в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (табл. 3).

Как видно, стехиометрия образующихся в них двойных молибдатов зависит как от природы лантаноида, так и одновалентного металла. Характер фазовых соотношений в системах с участием близких по размеру таллием и рубидием идентичен: в них образуются промежуточные соединения составов 5:1 и 1:1. В то же время в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ , в отличие от систем с соразмерными серебру натрием и калием, отсутствуют фазы с высоким содержанием одновалентного металла.

Во всех системах образуются двойные молибдаты состава 1:1. Согласно [2-4],  $\text{MLn}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ ) проявляют большое структурное разнообразие.

Таблица 3  
Фазовые соотношения в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--}Ln_2(\text{MoO}_4)_3$

$M^+$ $Ln^{3+}$	Li	Na	Ag	K	Tl	Rb	Cs
La	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5 <sup>2</sup>	5:1,1:1	5:1,1:1	3:1, 1:1
Ce	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Pr	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	3:1, 1:1
Nd	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	3:1, 1:1
Sm	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	7:3 <sup>**</sup> , 1:1
Eu	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	1:1,1:5	5:1,1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Gd	1:1,1:5	5:1,1:1	1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Tb	1:1,1:5	5:1,1:1	1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Dy	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Ho	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1,1:5	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Y	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Er	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Tm	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1
Yb	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	7:3 <sup>**</sup> , 1:1
Lu	7:3,1:1	5:1,1:1	1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	1:1

жирным шрифтом выделены соединения, впервые полученные в данной работе  
\*\* соединение существует в узком температурном интервале

Одна из структурных групп этих соединений пополнена в результате настоящих исследований. Так, при изучении фазовых равновесий в тройной солевой системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  была впервые обнаружена триклинная модификация  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ , обладающая строением шеелитоподобного  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . Низкотемпературный  $\alpha\text{-KDy}(\text{MoO}_4)_2$  кристаллизуется в пр. гр.  $P\bar{1}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.177(2)$  Å,  $b = 5.249(1)$  Å,  $c = 6.859(1)$  Å,  $\alpha = 112.33(2)^\circ$ ,  $\beta = 111.48(1)^\circ$ ,  $\gamma = 91.30(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ . В индивидуальном состоянии фаза с такой структурой получалась только при наличии незначительных (до ~2 мол. %) добавок  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiKMnO}_4$  либо  $\text{LiDy}(\text{MoO}_4)_2$  к реакционным смесям, соответствующим валовому составу  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ . По-видимому, введение лития и формирование твердого раствора приводят к стабилизации рассматриваемой структуры. Полученные нами экспериментальные данные о стабилизации новой модификации  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  примесью лития косвенно подтверждаются анализом возможных пустот в структуре  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , проведенным д.х.н. С.Ф. Солодовниковым.

Результаты настоящего исследования несколько расширяют область существования фаз  $KLn(\text{MoO}_4)_2$  со структурой триклинного  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  в сторону тяжелых лантаноидов. Тенденции в изменении объемов и метрик

элементарных ячеек по ряду РЗЭ, наблюдаемые ранее для  $\alpha\text{-}KLn(\text{MoO}_4)_2$  ( $Ln = \text{Eu, Gd, Tb}$ ), при введении в эту группу  $Dy$  сохраняются.

Возрастание различий в размерах однозарядного катиона и РЗЭ создает существенные препятствия формированию шеелитоподобных структур, и стабильность структурного типа  $\alpha\text{-}KEu(\text{MoO}_4)_2$  уменьшается. Так, выявленная нами группа триклинических  $TILn(\text{MoO}_4)_2$  по отношению к аналогичным фазам с калием смешена в сторону более крупных лантаноидов и представлена тремя членами ряда  $\text{Pr-Nd-Sm}$ . Эта тенденция не нарушается при переходе к  $RbLn(\text{MoO}_4)_2$  (единственный представитель – низкотемпературная форма  $RbPr(\text{MoO}_4)_2$ , полученная гидротермальным путем). Модификаций  $CsLn(\text{MoO}_4)_2$ , обладающих рассматриваемой структурой, не обнаружено [2,3].

Следует отметить, что все ранее известные модификации  $TILn(\text{MoO}_4)_2$  принадлежат к структурным типам, характерным для двойных молибдатов трехвалентных элементов с соразмерными таллию ( $I$ ) щелочными катионами ( $K^+, Rb^+$ ). Не является исключением и полученная нами триклиническая форма  $TILn(\text{MoO}_4)_2$  ( $Ln = \text{Pr-Sm}$ ).

Следующие по распространенности среди двойных молибдатов фазы состава 5:1 образуются в системах  $M_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Na, K, Rb}$  и  $Tl$ ) со всеми РЗЭ (табл. 3). В отличие от  $MLn(\text{MoO}_4)_2$ , замена  $K^+$  и  $Rb^+$  на близкий по размеру нещелочной  $Tl^+$  в  $M_5Ln(\text{MoO}_4)_4$  сопровождается сменой структурного типа. В выявленном нами семействе двойных молибдатов пальмieriитоподобная структура, присущая соединениям с калием и рубидием, сохраняется только у  $Tl_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ . Вторая группа  $Tl_5Ln(\text{MoO}_4)_4$  ( $Ln = \text{Pr-Lu, Y}$ ) кристаллизуется в новом структурном типе.

Известно, что при значительной структурной общности  $MLn(\text{MoO}_4)_2$  и  $Ln_2(\text{MoO}_4)_3$ , построенных на основе шеелита, соединения состава 1:1 обладают протяженными областями гомогенности. Между ними и молибдатами РЗЭ, как правило, образуются фазы  $MLn_5(\text{MoO}_4)_8$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ). Предположено, что они обладают моноклинно искаженной решеткой шеелита, причем возникновение сверхструктуры связано с упорядочением вакансий [5]. В то же время ни определения кристаллографических характеристик этих фаз, ни установления их кристаллического строения ранее не проводилось. Аналогичные соединения были выявлены нами при исследовании систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-Ln_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $Ln = \text{Pr, Sm}$ ). Установлено, что  $\text{Ag}Ln_5(\text{MoO}_4)_8$  образуются для  $Ln$  от  $\text{La}$  до  $\text{Ho}$ . Однофазные препараты получены с  $Ln = \text{La-Tb}$ . В индивидуальном состоянии выделить  $\text{Ag}Ln_5(\text{MoO}_4)_8$  ( $Ln = \text{Dy, Ho}$ ) не удалось. По-видимому, как и отмечалось ранее для щелочных металлов, на процесс формирования данного типа соединений влияет структура молибдата редкоземельного элемента. Отсутствие подобных фаз с РЗЭ конца ряда, вероятно, связано с тем, что

$Ln_2(MoO_4)_3$  ( $Ln = Er-Lu$ ) не имеют шеелитоподобных структур, а Dy и Ho в этом случае являются пограничными.

Изучение строения этих фаз (на примере  $AgPr_5(MoO_4)_8$ ) методами просвечивающей электронной микроскопии и порошковой рентгенографии показало, что они обладают шеелитоподобной несоразмерно модулированной структурой. Таким образом, полученный в настоящей работе  $AgPr_5(MoO_4)_8$  является первым структурно охарактеризованным представителем большого семейства двойных молибдатов общей формулы  $M_{1/8}Ln_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  ( $M = Ag, Li, Na, K$ ). Принимая во внимание значительную область гомогенности всех этих фаз, их состав может быть представлен в виде  $M_{x/8}Ln_{(16-x)/24}\square_{(4-x)/12}MoO_4$ .

В результате исследования фазовых равновесий в системах  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = K-Cs, Tl$ ) выявлена большая группа шеелитоподобных тройных молибдатов. Соединения состава  $LiMLn_2(MoO_4)_4$  образуются с некоторыми лантаноидами в калиевой, рубидиевой и таллиевой системах на разрезах  $LiLn(MoO_4)_2-MLn(MoO_4)_2$ .

Различия субсолидусного строения всех изученных тройных солевых систем обуславливаются, прежде всего, наличием (либо отсутствием) тройного молибдата и фазовыми соотношениями в ограничивающих системах.

Все тройные молибдаты  $LiMLn_2(MoO_4)_4$  разлагаются в твердом состоянии, что существенно затрудняет получение их монокристаллов. Поэтому уточнение кристаллических структур указанных соединений проводилось по порошковым данным методом Ритвельда на примере  $LiMNd_2(MoO_4)_4$  ( $M = K, Rb, Tl$ ) в предположении их принадлежности к структурному типу  $LiRbBi_2(MoO_4)_4$ . Установлено, что замена щелочного калия или рубидия атомами таллия, а атомов висмута – атомами неодима не приводит к значительным структурным изменениям. Наиболее существенное отличие в строении висмут- и лантаноидсодержащих фаз – тип координационного полизэдра  $RO_8$ . Полиэдр  $NdO_8$  является не деформированной квадратной антипризмой, как в случае  $BiO_8$  в структуре  $LiRbBi_2(MoO_4)_4$ , а додекаэдром с треугольными гранями.

Полученные тройные молибдаты  $LiKLn_2(MoO_4)_4$ ,  $LiTlLn_2(MoO_4)_4$  и  $LiRbLn_2(MoO_4)_4$ , являясь изоформульными и изоструктурными между собой, заметно отличаются по интервалам существования в редкоземельном ряду. С увеличением ионного радиуса одновалентного элемента область существования соединений смещается в сторону крупных лантаноидов. Замена катионов  $K^+$ ,  $Tl^+$  и  $Rb^+$  на значительно больший по размерам  $Cs^+$  исключает образование подобных фаз (рис. 9). Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о ведущей роли размерного фактора в формировании структуры тройных молибдатов данной серии. Установлено, что  $LiMLn_2(MoO_4)_4$  образуются, если разница в

$M$	$Ln$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
K																
Tl																
Rb																
Cs																

Рис 9 Области существования  $LiMLn_2(MoO_4)_4$

размерах однозарядного катиона и РЗЭ ( $\Delta r = r_M^- - r_{Ln}^{3+}$ ) заключена в пределах  $0.48 \text{ \AA} \leq \Delta r \leq 0.60 \text{ \AA}$ .

При более низких значениях  $\Delta r$  на разрезе  $LiLn(MoO_4)_2 - MLn(MoO_4)_2$  происходит формирование твердых растворов, как, например, в системе  $LiLa(MoO_4)_2 - KLa(MoO_4)_2$ . При  $\Delta r > 0.60 \text{ \AA}$  рассматриваемая фаза либо не образуется, либо ее образование настолько затруднено, что соединение не удается выделить в однофазном состоянии  $(LiKYb(Lu)_2(MoO_4)_4)$ .

Сопоставление приведенных в работах [6, 7] данных по  $CuKLn_2(MoO_4)_4$  с полученными нами результатами изучения  $LiMLn_2(MoO_4)_4$  ( $M = K, Tl, Rb$ ) свидетельствует об изоструктурности литиевых и медных тройных молибдатов  $M^I M^{II} Ln_2(MoO_4)_4$ . При этом значение  $r_K^+ - r_{Ln}^{3+}$  для всех синтезированных медьсодержащих фаз укладывается в «разрешенный» интервал  $\Delta r$ .

Оценивая общую картину фазообразования в системах  $Li_2MoO_4 - M_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = K - Cs, Tl$ ) в целом, можно констатировать, что здесь налицо определяющее влияние разницы в размерах катионов  $Ln^{3+}$  и  $M^+$ , отмеченное еще для двойных солей [2, 3]. Сам же факт существования изоструктурной серии шеелитоподобных  $M^I M^{II} R_2(MoO_4)_4$ , как в случае РЗЭ, так и в случае катиона с неподеленной парой электронов  $Bi^{3+}$ , как в случае щелочных калия и рубидия, так и в случае нещелочных таллия и меди, с их существенно отличающейся поляризационной способностью, позволяет говорить о незначительности влияния индивидуальных особенностей катионов на процесс формирования сложных солей с данным типом структуры.

## ВЫВОДЫ

1. В результате систематического изучения фазовых равновесий в двойных солевых системах  $M_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3$  ( $M = Ag, Tl; Ln = La - Lu, Y$ ) и построения Т- $x$ -диаграмм некоторых из них выявлены и выделены в индивидуальном состоянии новые двойные молибдаты  $AgLn_5(MoO_4)_8$  ( $Ln = La - Tb$ ),  $Tl_5Ln(MoO_4)_4$  ( $Ln = La, Pr, Lu, Y$ ) и новые полиморфные формы  $TlLn(MoO_4)_4$  ( $Ln = Pr, Sm$ ). Установлено определяющее влияние структуры молибдата РЗЭ на процесс формирования  $AgLn_5(MoO_4)_8$ .

2 Установлена структурная принадлежность новых полиморфных модификаций  $TlLn(MoO_4)_2$  ( $Ln = Pr, Sm$ ). Показано, что они изоструктурны

$\alpha$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (триклиническая сингония, пр гр  $P\bar{1}$ ) Новая полиморфная форма с такой же структурой получена для KDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Рассмотрено влияние размера однозарядного катиона на область существования модификаций  $M_{Ln}(\text{MoO}_4)_2$  со структурой  $\alpha$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

3 Установлено, что Tl<sub>5</sub>Ln(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ( $Ln = \text{La, Pr-Lu, Y}$ ) принадлежат к двум структурным группам Tl<sub>5</sub>La(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, подобно своим калиевым и рубидиевым аналогам, обладает пальмиеритоподобной структурой. Строение молибдатов изоструктурной серии Tl<sub>5</sub>Ln(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ( $Ln = \text{Pr-Lu, Y}$ ), определенное по монокристалльным данным на примере Tl<sub>5</sub>Pr(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> и Tl<sub>5</sub>Er(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, представляет собой новый структурный тип, отличный от пальмиеритового.

4 Методами просвечивающей электронной микроскопии и порошковой рентгенографии установлено, что соединения состава AgLn<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> обладают шеелитоподобной несоразмерно модулированной структурой. Показано, что подобное строение имеют их литиевые, натриевые и калиевые аналоги.

5. Впервые изучено фазообразование в субсолидусной области тройных солевых систем Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–M<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $M = \text{K-Cs, Tl}$ ). Выявлена и получена в поликристаллическом состоянии большая группа тройных молибдатов Li $M$ Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ( $M = \text{K, Ln = Nd-Lu, Y; M = Tl, Ln = Ce-Eu; M = Rb, Ln = La-Eu}$ ).

6 Установлено, что все Li $M$ Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> при нагревании разлагаются в твердой фазе, изоструктурны между собой и слоистому LiRbBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Методом Ритвельда уточнена структура новой серии тройных молибдатов Li $M$ Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

7. Установлены закономерности образования Li $M$ Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Показано определяющее влияние размерного фактора на формирование этих соединений.

8. Изучены люминесцентные свойства серии составов LiRbLa<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, допированных Eu<sup>3+</sup> или Nd<sup>3+</sup>, выявлена перспективность их применения в качестве люминофоров.

9. Определены термические и кристаллографические характеристики большинства синтезированных фаз.

### Цитируемая литература

- 1 Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. структурн химии. – 1993. – Т. 34. № 5. – С. 152–156.
- 2.Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // Журн. структурн. химии. – 1977. – Т. 18, № 3. – С. 419–439.
- 3.Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.. Наука, 1986 – 173 с.

4. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов Молибдаты, вольфраматы. – М.: Наука, 1991 – 267 с.
5. Рыбакова Т.П. Фазовые диаграммы систем молибдат щелочного металла – молибдат редкоземельного элемента: Дис. канд. хим. наук – М., 1974. – 137 с.
- 6 Szillat H., Müller-Buschbaum Hk // Z. Naturforsch. – 1994. – Vol. 49 – P. 350–354.
7. Müller-Buschbaum Hk., Gallinat St. // Z. Naturforsch. – 1995. – Vol. 50. – P. 1794–1798.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Мохосоев М.В., Кожевникова Н.М., Хайкина Е.Г., Хажеева З.И., Алексеев Ф.П., Хальбаева К.М., **Басович О.М.**, Нимаева Е.Н., Абыкова Е.Р., Тудупова С.Д. Тройные молибдаты одно-одно(двух)- и трехвалентных элементов: Тез. докл. VI Всесоюзн. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. – Нальчик, 1988 – С. 85.
2. Мохосоев М.В., Хальбаева К.М., Хайкина Е.Г., **Басович О.М.** Фазовые соотношения в тройных солевых системах  $Me'_2\text{MoO}_4$ – $Me''_2\text{MoO}_4$ – $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $Me' = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $Me'' = \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $R = \text{Bi}, \text{Lu}$ ): Тез. докл. VII Всесоюзн. совещ. по физико-химическому анализу – Фрунзе: ИЛИМ, 1988. – С. 103–104.
3. Mokhosoev M.V., Khalbaeva K.M., **Basovich O.M.**, Khazheeva Z.I., Phjodorov K.N., Shulunov R.P., Khaikina E.G. Ternary molybdate  $\text{Li}MeR_2(\text{MoO}_4)_4$  – a large group of new complicated oxide phases with tetrahedral anion: Abstr. VIII International conference on ternary and multinary compound. – Kishinev, 1990. – P.129.
4. Мохосоев М.В., **Басович О.М.**, Шулунов Р.П., Васильев Е.В., Федоров К.Н., Хайкина Е.Г. Тройные молибдаты  $\text{Li}-\text{K}(\text{Rb})$ -р.з.э.: кристаллографические, люминесцентные и электрофизические свойства: Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. – Саратов, 1990. – Ч.1. – С.100.
5. Мохосоев М.В., Хальбаева К.М., **Басович О.М.**, Цыренова Г.Д., Хайкина Е.Г. Фазовые равновесия в системах типа  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4$ – $R_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $R_2(\text{MoO}_4)_3$ : Тез. докл. VIII Всесоюзн. совещ. по физико-химическому анализу. – Саратов, 1991. – С.117.
6. Мохосоев М.В., **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Новые тройные молибдаты лития – калия (рубидия) – редкоземельных элементов // Докл. АН СССР – 1991 – Т. 316, № 1. – С.137–140.
7. Mokhosoev M.V., Khalbaeva K.M., **Basovich O.M.**, Khazheeva Z.I., Phjodorov K.N., Shulunov R.P., Khaikina E.G. Ternary molybdate  $\text{Li}MeR_2(\text{MoO}_4)_4$  – a large group of new complicated oxide phases with tetrahedral anion Proc VIII International conference on ternary and multinary compound. – Kishinev, 1992. – V.1. – P.321–324.

8. Мохосоев М.В., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Хайкина Е.Г. Тройные молибдаты  $\text{LiMeR}_2(\text{MoO}_4)_4$  // Оксидные соединения редких элементов. Синтез, структура, свойства. Сб. ст. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1993 – С.21–31
9. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Синтез и исследование тройных молибдатов лития, таллия и редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. – 1994 – Т 39, № 9 – С 1419–1420.
10. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г., Васильев Е.В., Фролов А.М. Фазообразование в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--}L\text{n}_2(\text{MoO}_4)_3$  и свойства  $\text{LiRbLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  // Журн. неорган. химии. – 1995 – Т 40, № 12 – С 2047–2051
11. Хайкина Е.Г., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Бурдакова И.Б., Базарова Ж.Г. Двойные, тройные молибдаты таллия и трехвалентных элементов // Сб. докл. Всерос. конф. "Химия твердого тела и новые материалы" – Екатеринбург, 1996 – Т.2. – С.118.
12. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г., Соловьевников С.Ф. Система  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4\text{--Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  и новые двойные молибдаты  $\text{Ti}_3\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$  // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1726–1730.
13. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Ti}_2\text{MoO}_4\text{--Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 9. – С. 1542–1544.
14. Морозов В.А., Лазоряк Б.И., **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Строение тройных молибдатов  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ti}$ ). Тез. докл. Всерос. конф. "Химия твердого тела и функциональные материалы – 2000" – Екатеринбург, 2000. – С.248–249.
15. Морозов В.А., Лазоряк Б.И., Смирнов В.А., Михайлин В.В., **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства тройных молибдатов  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ti}$ ) // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 6. С. 977–982.
16. Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Соловьевников С.Ф., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Сультимова Л.Б., Хобракова Э.Т. Фазообразование в молибдатных серебро- и таллийсодержащих системах // Теория и практика рационального природопользования. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – С. 148–152.
17. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Тройные молибдаты  $\text{LiMeLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Тез. докл. Всерос. научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В.Мохосоева. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2002. – С. 29–31.
18. Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Соловьевников С.Ф., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Хобракова Э.Т., Бурдакова И.Б. Двойные, тройные серебросодержащие молибдаты. Там же С. 91–92.

19. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Синтез, строение и свойства тройных молибдатов состава  $\text{LiMeLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ : Материалы Международн. симпозиума “Принципы и процессы создания неорганических материалов”. - Хабаровск. Изд-во «РИОТИП», 2002. - С. 93–95.
20. Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Соловьевников С.Ф., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Хобракова Э.Т., Бурдакова И.Б. Двойные, гройные молибдаты серебра // Там же. С. 131-132.
21. **Басович О.М.**, Хайкина Е.Г. Фазовые равновесия в двойных, тройных системах молибдатов одновалентных металлов и лантаноидов: Материалы I Всерос. конф. Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. ФАГРАН-2002. – Воронеж: ВорГУ, 2002 С. 268.
22. Хайкина Е.Г., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Бурдакова К.М. Тройные молибдаты одно-, одно- и трехвалентных металлов. Тез. докл. II семинар СО РАН – УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика” – Екатеринбург, 2002. С. 186.
23. Хайкина Е.Г., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Бурдакова И.Б. Фазовые равновесия в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Me}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  и тройные молибдаты  $\text{LiMeR}_2(\text{MoO}_4)_4$ : Тез. докл. VIII Всерос. совещ. “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов”. – Санкт-Петербург, 2002. – С. 268.
24. Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Соловьевников С.Ф., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М., Хобракова Э.Т., Бурдакова И.Б. Сложнокатионные молибдаты серебра. Там же. – С. 269.
25. Хобракова Э.Т., Морозов В.А., Белик А.А., Лазоряк Б.И., Хайкина Е.Г., **Басович О.М.** Строение некоторых двойных молибдатов таллия-лантаноидов состава  $\text{TiLn}(\text{MoO}_4)_2$  // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 496–502.
26. **Basovich O.M.**, Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Tsyrinova G.D. Phase formation in the systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Dy, Er}$ ) and properties of triple molybdates  $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  // J. Solid State Chem. – 2005 – Vol. 178, № 5. – P. 1580–1588.
27. Соловьевников С.Ф., Хайкина Е.Г., Соловьевникова З.А., **Басович О.М.**, Хальбаева К.М. Строение двойных молибдатов  $\text{Ti}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{R} = \text{Bi, Ln, Y, In}$ : Тез. докл. V семинар СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. – Новосибирск, 2005. – С. 138.
28. Morozov V.A., Mironov A.V., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., **Basovich O.M.**, Rossell M.D., Van Tendeloo G.  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ : an incommensurately modulated scheelite-type structure // J. Solid State Chem – 2006 – Vol. 179, № 4 – P. 1183-1191.

Подписано в печать 19.04.06. Формат 60 x 84 1/16.  
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 120 экз. Заказ № 1677.

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

2006A  
9799

06-9799