

- 1984р. Клевцов П.В., Соловйова Л.П., Ищенко В.М., Перепелиця О.П., Клевцова Р.Ф.
Кристалічна структура і термічна стабільність $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.
- 1984г. Клевцов П.В., Соловьёва Л.П., Ищенко В.Н., Перепелиця О.П., Клевцова Р.Ф.
Кристаллическая структура и термическая стабильность $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.
- 1984y. Klevtsov P.B., Soloviova L.P., Ishenko V.N., Perepelytsya A.P., Klevtsova R.F.
Crystal structure and thermal stability of $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.

Кристалізацією із розчину у розплаві $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, одержані тетрагональні кристали подвійного молибдату $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ ($a = 4,998$, $c = 36,725$ Å, пр. гр. $I4_1$, $z = 6$). Визначена його кристалічна структура.

Кристаллизацией из раствора в расплаве $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ получены тетрагональные кристаллы двойного молибдата $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ ($a = 4,998$, $c = 36,725$ Å, пр. гр. $I4_1$, $z = 6$). Определена его кристаллическая структура.

Tetragonal crystals of double molybdate $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ ($a = 4,998$, $c = 36,725$ Å, $I4_1$, $z = 6$) are prepared by crystallisation, from solution into melt. Crystal structure of it is determinated.

Ключові слова: структура, $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.

Ключевые слова: структура, $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.

Key words: structure, $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.

КЛЕВЦОВ П. В., СОЛОДОВНИКОВ С. Ф., ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., КЛЕВЦОВА Р. Ф.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$

Кристаллизацией из раствора в расплаве $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ получены тетрагональные кристаллы двойного молибдата $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ ($a = 4,998$, $c = 36,725$ Å, пр. гр. $I4_1$, $z = 6$). Определена его кристаллическая структура (автодифрактометр «Синтекс P2₁», MoK_α -излучение, 876 отражений, $R = 0,054$), в которой наряду с Мо-тетраэдрами присутствуют и Мо-октаэдры. Последние объединяются общими ребрами в ленты, образующие вместе с (In, Ag)-октаэдрами фрагменты структуры вольфрамита. В направлении оси с вольфрамитовые фрагменты чередуются с шеелитовыми, составленными из Мо-тетраэдров и Ag-восьмивершинников. Кристаллохимическая формула соединения $\text{Ag}(\text{In}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_2\text{Mo}_2\text{O}_8[\text{MoO}_4]$. При температуре около 600 °С AgIn -молибдат переходит в модификацию со структурой $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$.

Известно, что из двойных молибдатов серебра и трехвалентных металлов состава $\text{AgR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ соединения с элементами всего ряда редких земель и висмута кристаллизуются (по данным порошковой рентгенографии) в структурном типе шеелита, а с другими R^{3+} - в неизвестных или неидентифицированных структурных типах [1-3].

В данном сообщении приводятся результаты изучения кристаллической структуры и термической стабильности (полиморфизма и плавления) двойного молибдата $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.

В работе использованы рентгенофазовый анализ при комнатной температуре (дифрактометр ДРОН-2) и высоких температурах (ДРОН-0,5 с высокотемпературной приставкой КРВ-1200, CuK_α -излучение), дифференциально-термический анализ (прибор НТР-70), а также для идентификации фаз метод ИК-спектроскопии (спектрометр UR-20).

Двойной молибдат серебра и индия синтезирован из стехиометрической смеси $\text{AgO}(\text{AgNO}_3)$, In_2O_3 и MoO_3 отжигом при 400 – 550 °С в течение 100 ч и соосаждением из водного раствора по [3]. Сравнительным анализом установлено, что порошковая рентгенограмма (табл. 1) образца $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, полученного твердофазным синтезом, качественно такая же, как и натрий-циркониевого вольфрамата $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ [4], и индицируется в тетрагональной ячейке. Порошкограмма шеелитоподобна и содержит (менее ярко) признаки вольфрамитоподобных структур.

Подобие порошкограмм соединений $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ при качественном различии их формул могло являться следствием статистического расположения катионов Ag^+ и In^{3+} в структуре AgIn -молибдата. Для выяснения этого вопроса предпринято детальное рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$.

Оранжево-желтые кристаллы $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ получены из раствора в расплаве $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($t_{\text{пл}}$ димолибдата серебра 496 °С [5]). Молярное соотношение шихты кристаллизующего соединения к растворителю составляло 1 : 2. Зародышеобразование и рост кристаллов происходил при понижении температуры раствора-расплава со скоростью 3 град/ч.

Предварительное рентгенографическое исследование монокристаллов $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ (камера РКОП, рентгенгонометр Вейсенберга – развертки слоевых линий $0kl - 2kl$, $hk0$) подтвердило их тетрагональную симметрию (пр. гр. $I4_1$). Для структурного исследования использовался обкатанный в сферу образец диаметром ~0,36 мм.

Уточнение параметров элементарной ячейки ($a = 4,998(1)$, $c = 36,725(14)$ Å) и измерение интенсивностей 876 независимых рефлексов с $1 \geq 2\sigma(I)$ проведены на автодифрактометре «Синтекс P2₁» (MoK_α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\sin\theta/\lambda \leq 0,855 \text{ Å}^{-1}$). В ячейке, имеющей объем $V = 917,4 \text{ Å}^3$, содержатся шесть формульных единиц $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, что дает $\rho_{\text{выч}} = 5,91 \text{ г/см}^3$.

Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ (без учета поглощения) выполнен с помощью специализированной системы XTL «Синтекс», поправка на поглощение ($\mu = 106,9 \text{ см}^{-1}$,

$\mu R = 1,92$) в приближении кристалла-сферы введена по программе комплекса СТРУКТУРА. Остальные расчеты проведены по программам РЕНТГЕН-75 и СТРУКТУРА.

Сходство порошкограмм, симметрии и параметров ячеек кристаллов $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$, а также одинаковое расположение сильных

Таблица 1

Рентгенографические данные $\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$

<i>hkl</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>
105	4,139	10	3011	1,493	4
107	3,627	10	2020	1,479	2
116, 0012	3,067	400	2119	1,462	4
1011	2,781	10	3110	1,453	2
200	2,503	30	3 013	1,436	3
1013	2,462	5	1124	1,407	2
1112	2,317	6	321, 2022	1,387	2
211	2,234	3	3114	1,355	5
215	2,141	5	327	1,341	3
217	2,059	2	2024	1,307	4
1017	1,983	10	2123	1,3006	6
2 012	1,937	30	3211	1,2813	2
2111	1,859	12	2220	1,2730	2
0020	1,838	2	3019	1,2633	2
1019	1,802	5	400, 3118	1,2501	12
220, 1118	1,768	30	2125, 1029	1,2283	4
2113	1,756	13	3021, 413, 408	1,2061	2
1021, 2115	1,653	5	3217	1,1677	4
228	1,650	2	4012, 336	1,1577	12
2117	1,554	8	4111	1,1396	2
316, 2212	1,531	45	4014, 3219	1,1278	2
1023	1,522	12	420	1,1184	7
1122	1,509	3	2129, 3025	1,1020	5

пиков функций Патерсона для обоих соединений позволило на начальном этапе за исходные координаты тяжелых атомов в структуре $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ взять координаты катионов из структуры $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$ [6] (без разделения атомов по весу). Все тяжелые атомы разместились в частных положениях на двойных осях.

Первая же серия циклов МНК, в которой использовались эти координаты, привела к $R = 0,18$, а последующий разностный синтез Фурье выявил все независимые атомы кислорода, находящиеся в общем положении. Дальнейшее уточнение структуры полноматричным МНК в изотропном приближении провели до $R = 0,098$.

На этом этапе по расстояниям катион – кислород уверенно идентифицированы четыре из шести независимых тяжелых атомов: все атомы молибдена Mo(1), Mo(2) и Mo(3) и атом Ag. Очевидно, что оставшиеся атомы металла (2Ag и 6In на ячейку) размещаются в двух еще свободных четырехкратных позициях тяжелых атомов. Из этого следовало, что хотя бы одна из указанных позиций (или даже обе) статистически занята атомами Ag и In. Но ни по высотам пиков электронной плотности, ни по межатомным расстояниям нельзя было сделать однозначного выбора в пользу какого-либо варианта. Поэтому мы условно приняли оба этих независимых тяжелых атома за атомы In (что не вызвало большой ошибки, так как атомные номера Ag и In 47 и 49 соответственно).

Последующее уточнение МНК полученного варианта структуры с введением анизотропии тепловых колебаний для всех атомов снизило R -фактор до 0,054. Заключительные координаты и тепловые параметры, базисных атомов структуры $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, приведены в табл. 2, а соответствующие межатомные расстояния, отвечающие контактам координационных полиэдров через общую вершину, – в табл.3. Значение анизотропных тепловых параметров можно получить у авторов.

Таблица 3

Координаты и изотропные тепловые параметры базисных атомов

в структуре α -AgIn(MoO₄)₂

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{изс}$
Mo(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,54
Mo(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,3451(1)	0,36
Mo(3)	0	$\frac{1}{2}$	0,4041(1)	0,33
Ag	0	0	0,4965(1)	0,81
Me(1)*	$\frac{1}{2}$	0	0,4245(1)	0,35
Me(2)	0	0	0,3242(1)	0,38
O(1)	0,2401(23)	0,3619(24)	0,5272(3)	0,91
O(2)	0,6434(25)	0,2504(21)	0,4732(3)	0,47
O(3)	0,6953(24)	0,2733(23)	0,3912(3)	0,90
O(4)	0,6511(17)	0,2619(15)	0,3173(2)	-0,10
O(5)	0,8034(17)	0,6988(20)	0,3597(3)	0,16
O(6)	0,1425(28)	0,2707(29)	0,4347(3)	4,70

* Me = $\frac{1}{4}$ Ag + $\frac{3}{4}$ In

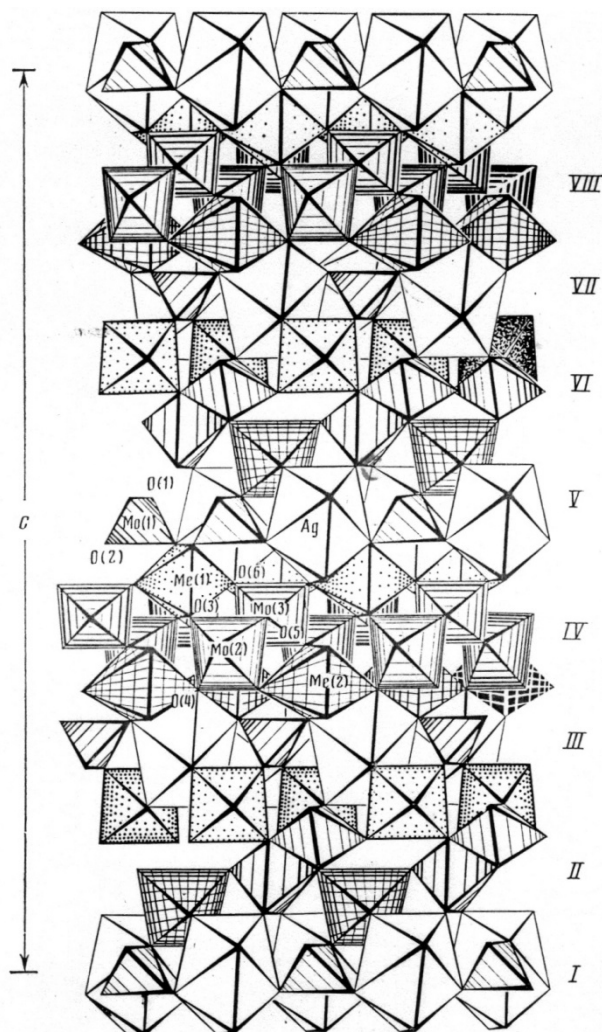
Межатомные расстояния (Å) в структуре α -AgIn(MoO₄)₂

(стандартные отклонения для расстояний катион-кислород составляют 0,01 Å,
для расстояний O–O–0,01–0,02 Å)

Mo(1)-тетраэдр		Mo(2)-октаэдр		Mo(3)-октаэдр	
Mo(1)–O(2)	1,75	Mo(2)–O(4)	1,74	Mo(3)–O(6)	1,76
Mo(1)–O(1)	1,78	Mo(2)–O(5)	1,89	Mo(3)–O(3)	1,96
<Mo(1)–O>	1,765	Mo(2)–O(3)	2,26	Mo(3)–O(5)	2,15
O(1)–O(2)	2,84	<Mo(2)–O>	1,96	<Mo(3)–O>	1,96
O(2)–O(2')	2,88*	O(3)–O(5)	2,48	O(3)–O(5)	2,48
O(1)–O(2')	2,89	O(3)–O(4)	2,72	O(6)–O(6')	2,70*
O(1)–O(1')	2,94*	O(3)–O(5')	2,75	O(3)–O(6')	2,75
<O–O>	2,89	O(4)–O(5')	2,76	O(3)–O(5')	2,76
Ag-полиэдр		O(4)–O(5)	2,79	O(5)–O(6)	2,77
Ag–O(2)	2,34	O(4)–O(4')	2,82*	O(5)–O(5')	2,79*
Ag–O(1)	2,45	O(3)–O(3')	2,99*	O(3)–O(6)	2,90
Ag–O(6)	2,74	<O–O>	2,73	<O–O>	2,73
Ag–O(4)	3,01	Me(1)-октаэдр		Me(2)-октаэдр	
<Ag–O>	2,63	Me(1)–O(3)	2,08	Me(2)–O(4)	2,20
O(2)–O(6)	2,87	Me(1)–O(6)	2,27	Me(2)–O(1)	2,21
O(1)–O(4')	2,96	Me(1)–O(2)	2,30	Me(2)–O(5)	2,22
O(4)–O(4')	3,02*	<Me(1)–O>	2,22	<Me(2)–O>	2,21
O(6)–O(6')	3,06*	O(2)–O(6)	2,88	O(1)–O(1')	2,77*
O(1)–O(4)	3,09	O(2)–O(2')	2,88*	O(1)–O(4)	2,85
O(2)–O(6')	3,15	O(2)–O(3)	3,02	O(1)–O(5)	3,06
O(1)–O(6)	3,46	O(2)–O(6')	3,15	O(1)–O(40)	3,09
O(2)–O(4)	3,52	O(3)–O(6)	3,19	O(4)–O(5);	3,15
O(1)–O(2)	3,63	O(3)–(6')	3,26	O(4)–O(5')	3,31
O(1)–O(2')	3,69	O(3)–O(3')	3,36*	O(5)–O(5')	3,60*
<O–O>	3,27	<O–O>	3,10	<O–O>	3,11
Mo(1)–Ag	3,54	Mo(2)–Me(2)	3,62	Mo(3)–Ag	4,22
Mo(1)–Me(2)	3,70	Mo(2)–Me(1)	3,84	Ag–Ag(1)	3,64 **
Mo(1)–Me(1)	3,73	Mo(3)–Me(1)	3,61	Ag–Me(2)	3,97 **
Mo(2)–Mo(3)	3,31 **	Mo(3)–Me(2)	3,85		

* Расстояние с кратностью, равной 1; кратность остальных расстояний – 2.

** Контакты через общее ребро.



Проекция структуры $\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ на плоскость (110)

Линейной штриховкой помечены полиэдры вокруг атомов Mo, точечной – вокруг *Me* (1), клетчатой – вокруг *Me* (2). Координационные полиэдры Ag не заштрихованы.

Нумерация атомов в соответствии с табл. 2 и 3.

структуры в координационных полиэдрах представлен на рисунке в проекции на плоскость (110).

Один из трех кристаллографически независимых атомов молибдена, Mo(1), имеет тетраэдрическую координацию со средним расстоянием Mo(1)–O = 1,765 Å. Два других атома Mo размещаются в деформированных октаэдрах с одинаковыми средними расстояниями Mo–O, равными 1,96 Å. Эти значения не выходят из пределов средних длин связей Mo–O, найденных в оксидных соединениях молибдена как для тетраэдрической, так и для октаэдрической координаций Mo [7, 8].

Координацию можно описать как 4+2+2, что отражает значительный разброс расстояний Ag–O от 2,34 до 3,01 Å. Выбор такой координации серебра подтверждается примерной равноценностью ребер Ag-восьмигранника (табл. 3), хотя он и несколько вытянут по оси с. Среднее значение Ag–O 2,63 Å хорошо согласуется с суммой ионных радиусов [9] O и Ag⁺ с КЧ = 8 (1,22+1,42=2,64 Å).

Две оставшиеся катионные позиции *Me*(1) и *Me*(2) октаэдрически окружены атомами кислорода с почти одинаковыми расстояниями (2,22 и 2,21 Å, соответственно) и средними длинами O–O ребер октаэдров (3,10 и 3,11 Å). Так как высоты пиков электронной плотности в *Me*-позициях также были практически равными, мы вынуждены принять для *Me*(1) и *Me*(2) одинаковое заселение. Это приводило к совместному размещению атомов Ag и In по *Me*-позициям, а учет стехиометрии давал состав «смешанных» катионов как $Me = \frac{1}{4}\text{Ag} + \frac{3}{4}\text{In}$.

Случай изоморфизма Ag к In является необычным, так как разница в октаэдрических ионных радиусах Ag^+ (1,29 Å) и In^{3+} (0,94 Å) довольно велика [9].

Общий мотив структуры $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ (рисунок) аналогичен строению кристаллов $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$. В обеих структурах наиболее замечательной особенностью является сочетание мотивов шеелита CaWO_4 и вольфрамитов (Fe, Mn) WO_4 . Например, на уровнях $z \approx 0,375$ и $0,875$ (этажи IV и VIII на рисунке) хорошо видны вольфрамитовые ленты из соединенных ребрами Mo(2)- и Mo(3)-октаэдров, между которыми расположены Me(1)- и Me(2) -октаэдры. Вольфрамитовые ленты с такой ориентацией чередуются с лентами в перпендикулярной ориентации (этажи II и VI). Всего вдоль трансляции с укладывается четыре фрагмента структуры вольфрамитов, связанных четверной винтовой осью. Пространство между вольфрамитовыми фрагментами заполняется буферными шеелитовыми прослойками (этажи I, III, V, VII) из Ag-восьмивершинников, переложенных изолированными Mo(1)-тетраэдрами.

Ag-полиэдр можно представить в виде комбинации двух октаэдров, повернутых на 90° и «врезанных» друг в друга [6]. Тогда буферная функция Ag-восьмивершинников дополняется еще тем, что полученные «половинки» естественно объединяются с одной стороны с Me(1)-октаэдрами, а с другой – с Me(2)-октаэдрами, образуя две дополнительные взаимно перпендикулярные вольфрамитовые ленты.

Возможно схематизированное описание структуры $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, основанное на сфероидальном представлении шаровых упаковок. Такое описание было дано для структуры $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$.

Исходя из структурных данных, можно дать более точную формулу соединения $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ в виде $\text{Ag}(\text{In}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_2\text{Mo}_2\text{O}_8[\text{MoO}_4]$. Последняя формула учитывает не только статистическое размещение Ag и In по позициям Me(1) и Me(2), но и наличие в структуре двух типов молибдено-кислородных радикалов.

В двойных вольфраматах и молибдатах атомы In располагаются в деформированных октаэдрах со средними расстояниями In – O 2,16 – 2,22 Å [10-14]. Наибольшая деформация In-октаэдров наблюдается в вольфрамитоподобных структурах $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ [11] и $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ [12], где происходит смещение атома In из центра октаэдра к одному из ребер. Соответствующие расстояния In – O достигают значений 2,11 Å в $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ и 2,03 Å в $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$. Аналогичное явление имеет место в структуре $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$. В Me(1)-октаэдре катион смещен к ребру O(3) – O(3'), а расстояние Me(1) – O(3) равно 2,08 Å. В то же время в Me(2) – октаэдре расстояния Me(2) – O практически равноценны.

Следствием большего, чем у In, октаэдрического ионного радиуса Ag^+ , казалось бы, могло быть увеличение средних расстояний Me – O по сравнению с расстояниями In – O. В действительности же средние расстояния Me(1) – O и Me(2) – O в структуре $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ не выходят из пределов средних расстояний In – O, найденных в других двойных молибдатах и вольфраматах. Этот факт можно объяснить, если учесть склонность Ag к образованию ковалентных связей. Этим же объясняется оранжево-желтый цвет AgIn -молибдата: как известно, в желтый цвет окрашены многие ковалентные соединения серебра с плотной структурой [15, 16].

Промежуточное положение структурного типа $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$, к которому относится и $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, между структурными типами шеелита и вольфрамитов наиболее ярко проявляется в двойственной роли крупных катионов. Катионы Na(1) в $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$ [6] и Ag в $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$, хотя и занимают характерные для шеелита восьмивершинники, в то же время тяготеют к вольфрамитовым лентам. Эта роль подтверждается тем, что двойные молибдаты и вольфраматы трехвалентных металлов $M^+\text{R}^{3+}(\text{EO}_4)_2$ ($M^+ = \text{Na}^+, \text{Ag}^+$) в зависимости от радиуса R^{3+} могут кристаллизоваться в структурных типах как шеелита, так и вольфрамитов [17].

Кристаллохимическая роль Zr и In в образовании нового структурного типа, повидимому, различна. Если в $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ [18], имеющем шеелитоподобное строение, Zr^{4+} имеет КЧ = 8, то замена Mo на W приводит к структуре $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$, где уже у Zr^{4+} КЧ = 6. Это можно объяснить большей склонностью W к октаэдрической координации по сравнению с Mo [7, 17]. Хотя катионы In^{3+} имеют больший ионный радиус, чем Zr^{4+} (0,94 Å против 0,86 Å [9]), но в двойных молибдатах и вольфраматах встречаются исключительно в

октаэдрической координации [10-14, 17], что вызывается, вероятно, большей ковалентностью связей In – O. Поэтому неудивительно, что сочетание In^{3+} с такими катионами, как Li^+ и Ag^+ , также проявляющими ковалентный характер, приводит к тому, что в двойных молибдатах $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2$ [19] и $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ имеет место октаэдрическая координация молибдена.

Для отношения Mo : O = 1 : 4 октаэдрическая координация молибдена в сложных оксидах подтверждена (на уровне определения координат атомов) только на примерах структур $\alpha\text{-CoMoO}_4$ [20] и HgMoO_4 [8]. По рентгенографическим данным октаэдрическая координация молибдена приписана $\alpha\text{-FeMoO}_4$, и $\alpha\text{-NiMoO}_4$, а также ряду, молибдатов, полученных при действии высокого давления [21, 22]. Изученная в данной работе структура $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ является единственным известным примером сочетания изолированных Мо-тетраэдров и вольфрамитовых лент из Мо-октаэдров.

При нагревании в области 600 °С AgIn -молибдат претерпевает обратимое полиморфное превращение ($\alpha \leftrightarrow \beta$) в структуру, ранее наблюдавшуюся только для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$ [10]. Дифрактограмма высокотемпературной модификации $\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ записана с образца, закаленного от температуры выше точки полиморфного превращения, и проиндексирована в триклинной элементарной ячейке типа $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ с учетом монокристалльных данных этого соединения (табл. 4). Параметры, уточненные МНК,

Таблица 4

Рентгенографические данные $\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$

<i>hkl</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>
002	7,37	3	302, 205	2,223	3
010	7,06	9	215, 125	2,180	3
111, 111	5,04	2	311	2,156	3
110	4,70	2	311	2,126	2
103	4,12	2	132	2,09?	4
004	3,684	100	026, 215	2,059	4
020	3,535	85	107, 132, 224	2,039	6
201	3,489	30	225	1,983	5
501	3,425	20	117	1,963	5
210	3,362	5	126	1,95С	5
104	3,321	5	313, 034	1,949	4
211	3,283	20	133, 224	1,938	3
211	3,259	20	305, 117	1,881	3
104, 014	3,215	6	230, 126, 251	1,856	6
122	3,062	5	207, 008	1,843	8
210, 122	3,020	7	305	1,808	2
211	2,988	12	207	1,780	5
203, 211	2,932	15	410, 027	1,775	5
122	2,845	6	040, 217, 108	1,767	9
203	2,821	8	141, 118	1,749	3
213, 122	2,747	12	118	1,740	3
221, 221, 213	2,637	9	332, 332, 086	1,736	3
024	2,606	20	233	1,705	3
115, 115	2,583	3	315	1,700	3
213	2,512	9	217	1,685	4
024	2,500	17	410	1,673	5
006	2,459	4	227, 227, 241	1,657	5
124	2,453	3	132	1,643	3
214	2,401	2	044, 414	1,622	5
124	2,393	2	128, 109, 333	1,610	6
030, 223, 223	2,358	10	307, 028	1,605	3
301	2,324	3	137	1,584	3
205	2,315	5	413, 136	1,579	3
016	2,291	3	331, 243	1,572	4
215, 125	2,233	3	331	1,553	3

следующие: $a = 7,16$, $b = 7,14$, $c = 14,76 \text{ Å}$, $\alpha = 92,1^\circ$, $\beta = 87,9^\circ$, $\gamma = 82,7^\circ$, $z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 4,84 \text{ г/см}^3$. Нагревание метастабильной фазы, полученной закалкой, вызывает при $\sim 450^\circ$ $\beta \rightarrow \alpha$ – переход.

Отметим, что среди двойных молибдатов и вольфрамов [17] в $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ встречается редкий случай понижения симметрии с повышением температуры. При этом, если исходить из структурных данных $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, координация всех атомов Mo становится тетраэдрической, а атомы Ag и In упорядочиваются. Атомы In, как обычно, размещаются в октаэдрах, а Ag имеет, по-видимому (как Na в NaIn -молибдате), $\text{KЧ} = 7$.

Хотя структуры обеих модификаций $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ имеют каркасный характер, в $\alpha\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ связи большинства полиэдров осуществляются по ребрам, а в $\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ – по вершинам. Это, очевидно, приводит в последнем случае к большим расстояниям катион – катион. Именно этим в первую очередь можно объяснить значительное уменьшение плотности $\beta\text{-AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ по сравнению с α -модификацией, на ~18%.

AgIn -молибдат инконгруэнтно плавится при 650 °С, распадаясь на твердую фазу $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ и расплав Ag_2MoO_4 , что следует из анализа рентгенограмм, записанных с образцов, подвергавшихся нагреванию, и визуальных наблюдений характера плавления. Нормальный молибдат серебра ($T_{\text{пл}} = 560$ °С) кристаллизуется в кубической модификации типа шпинели с параметром элементарной ячейки $a = 9,32$ Å, что соответствует литературным данным [5].

Литература

1. Голуб А. М., Перепелица А. П., Слободяник П. С., Попель П. П. Ж. неорган. химии, 1976, 21, 1142.
2. Перепелица А. П., Голуб А. М., Бадаев Ю. Б., Шаповал В. Н. Ж. неорган. химии, 1977, 22, 994.
3. Перепелица А. П., Мохосоев М. В. Ж. неорган. химии, 1980, 25, 2848.
4. Харченко Л. Ю., Клевцова Р. Ф., Диканова Е. Л., Клевцов П. В. Ж. неорган. химии, 1977, 22, 3057.
5. Kohlmluller R., Faurie J. P. Bull. Soc. chim. France, 1968, № 11, 4379.
6. Клевцова Р. Ф., Бакакин В. В., Солодовников С. Ф., Глинская Л. А. Ж. структура химии, 1981, 22, 6.
7. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974, с. 38.
8. Jeitschko W, Sleight A. W. Acta cryat., В, 1973, 29, 869.
9. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография Т. 2. М: Наука, 1979, с. 75.
10. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. Кристаллография, 1972, 17, 955.
11. Klevtsov P. V., Klevtsova. R. F. J. Solid State Chem., 1970, 2, 278.
12. Пахомов В. П., Федоров П. М., Окунева А. С., Сорокина О. В. Коордпнац. химия, 1977, 3, 765.
13. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. Кристаллография, 1971, 16, 292.
14. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф., Деменев А. В. Кристаллография, 1972, 17, 545.
15. Skarstad P. M., Geller S. Mater. Res. Bull., 1975, 10, 791.
16. Kratky C., Nachbaur E., Popitsch A. Monatsh. Chem., 1981, 112, 529.
17. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. Ж. структурн. химии, 1977, 18, 419.
18. Клевцова Р. Ф., Гапоненко Л. А., Глинская Л. А., Золотова Е. С., Подбереаская Н. В., Клевцов П. В. Кристаллография, 1979, 24, 751.
19. Великодный Ю. А., Трунов В. К., Маркелова Н. И. Ж. неорган. химии, 1970, 15, 3046.
20. Smith G. W., Ibers J. A. Acta cryst, 1965, 19, 269.
21. Sleight A. W. Chamberland B., L. Inorg. Chem., 1968, 7, 1672.
22. Великодный Ю. А., Трунов В. К. Ж. неорган. химии, 1977, 22, 1496.

Институт неорганической химии

СО АН СССР

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию

3.02.1983

С доработки

2.06.1983

Надійшла _____ 2013р Клевцов П.В., Соловьева Л.П., Ищенко В.Н., Перепелиця О.П.,
Клевцова Р.Ф.
Кристаллография. 1984. Т. 29. № 4. с. 701-707