



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2967>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 31.07.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

УДК 546.77

Синтез и характеристика тройных молибдатов $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$)

© 2020 И. Ю. Котова^{✉а}, Т. С. Спиридонова^а, Ю. М. Кадырова^а, А. А. Савина^{а,б}

^аБайкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, 670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

^бСколковский институт науки и технологий,
Большой бульвар, 30, стр. 1, 121205 Москва, Российская Федерация

Аннотация

В исследовании и получении новых фаз с ценными физико-химическими свойствами важное место отводится тройным соединениям с тетраэдрическим анионом, содержащим различные комбинации одно- и поливалентных катионов, в частности, тройным молибдатам и вольфраматам. Интерес представляют серебросодержащие тройные молибдаты $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$, принадлежащие к структурному типу $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (триклинная сингония, пр. гр. $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$) и обладающие достаточно высокой ионной проводимостью (10^{-3} – 10^{-2} См/см). В связи с этим, целью данной работы явилось установление возможности образования подобных соединений в молибдатных и вольфраматных системах серебра, цинка, индия и железа и выявление влияния природы тетраэдрического аниона и трехзарядных катионов на их получение и свойства.

Синтез поликристаллических образцов осуществляли по керамической технологии. Методами исследования являлись дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы.

В результате выполнения работы получены новые тройные молибдаты $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$), кристаллизующиеся в триклинной сингонии (пр. гр. $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$). Определены последовательность химических превращений, протекающих при образовании этих соединений, их кристаллографические и термические характеристики. Параметры элементарной ячейки для индиевого соединения: $a = 6.9920(4)$, $b = 7.0491(4)$, $c = 17.9196(9)$ Å, $\alpha = 87.692(5)$, $\beta = 87.381(5)$, $\gamma = 79.173(5)^\circ$; для железного: $a = 6.9229(3)$, $b = 6.9828(4)$, $c = 17.7574(8)$ Å, $\alpha = 87.943(4)$, $\beta = 87.346(5)$, $\gamma = 78.882(5)^\circ$. Установлено, что серебросодержащие тройные вольфраматы цинка с индием и железом, обладающие подобной структурой, не образуются.

Ключевые слова: тройные молибдаты, серебро, вольфрам, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, термические свойства.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН №0339-2019-0007 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00510а).

Для цитирования: Котова И. Ю., Спиридонова Т. С., Кадырова Ю. М., Савина А. А. Синтез и характеристика тройных молибдатов $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 336–343. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2967>

✉ Котова Ирина Юрьевна, e-mail: ikotova@binm.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время уделяется большое внимание поиску, синтезу и расширению областей использования сложнооксидных соединений, разработке на их основе новых материалов с функционально значимыми свойствами.

В исследовании и получении новых фаз с ценными физико-химическими свойствами важное место отводится тройным соединениям с тетраэдрическим анионом, содержащим различные комбинации одно- и поливалентных катионов, в частности, тройным молибдатам и вольфраматам. Одним из наиболее больших семейств данного класса соединений являются молибдаты с одно-, двух- и трехзарядными катионами. Интерес представляют серебросодержащие насыкноподобные ромбоэдрические фазы $Ag_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Co, R = Al, Sc; A = Mg, R = In$) [1–4] и триклинные $AgA_3R(MoO_4)_5$ ($A = Mg, R = Cr, Fe, Ga; A = Zn, R = Ga; A = Fe^{II}, R = Fe^{III}; A = Mn, R = Al, Cr, Fe, Sc, In$) [5–10], обладающие достаточно высокой ионной проводимостью (10^{-3} – 10^{-2} См/см) [4, 7, 10]. Оба структурных типа реализуются в системах, где двух- и трехзарядные катионы склонны к октаэдрической координации, а радиус трехзарядного катиона не превышает 1 Å.

Характерные черты фазообразования в системах, где формируются рассматриваемые фазы, иллюстрирует рис. 1 (на примере системы Ag_2MoO_4 – $MgMoO_4$ – $In_2(MoO_4)_3$) [3]. Субсолидусное строение этой системы определяется образованием тройных молибдатов $AgMgIn(MoO_4)_3$ (S_1) типа NASICON и $AgMg_3In(MoO_4)_5$ (S_2), не обладающих заметными областями гомогенности вдоль разреза $AgIn(MoO_4)_2$ – $MgMoO_4$. Фаза переменного состава $Ag_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ (S_1) формируется вдоль разреза $AgMgIn(MoO_4)_3$ – $In_2(MoO_4)_3$ и представляет собой твердый раствор вычитания на основе тройного молибдата $AgMgIn(MoO_4)_3$, область гомогенности которого доходит до $x = 0.6$.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), тройные молибдаты $AgA_3R(MoO_4)_5$ изотипны $NaMg_3R(MoO_4)_5$, $R = In, Al$ (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$) [11, 12].

Для $AgMg_3R(MoO_4)_5$ ($R = Cr, Fe$), $AgMn_3^{II}(Mn_{0.26}^{III}Al_{0.74})(MoO_4)_5$, $Ag_{0.90}Al_{1.06}Co_{2.94}(MoO_4)_5$ и $AgFe_3^{II}Fe^{III}(MoO_4)_5$ получены кристаллы и определено их строение [5–8]. Уточнение кристаллических структур $AgM_3Ga(MoO_4)_5$ ($M = Mg, Zn$) [9, 10] осуществлено по порошковым данным методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) [13].

Для установления возможности образования подобных соединений в молибдатных и вольфраматных системах серебра, цинка, индия и железа и выявления влияния природы тетраэдрического аниона и трехзарядных катионов на их получение и свойства предпринято настоящее исследование.

2. Экспериментальная часть

Исходными компонентами служили средние молибдаты и вольфраматы серебра, цинка, индия и молибдат железа, полученные ступенчатым отжигом стехиометрических смесей $AgNO_3$ (квалификации «ч.д.а.»), ZnO («х.ч.»), In_2O_3 («ос.ч.»), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч.д.а.»), MoO_3 («х.ч.») и WO_3 («х.ч.») при 350–450 °C (Ag_2MoO_4), 500–700 °C ($ZnMoO_4$), 400–800 °C ($In_2(MoO_4)_3$), 300–700 °C ($Fe_2(MoO_4)_3$), 480–520 °C (Ag_2WO_4), 650–850 °C ($ZnWO_4$), 700–900 °C ($In_2(WO_4)_3$). Однофазность синтезированных препаратов контролировали рентгенографически и в ряде случаев термографически. Идентификацию синтезированных соединений осуществляли сравнением с литературными данными и базой данных ICDD PDF-2 [14–17].

Образцы $AgZn_3R(\mathcal{E}O_4)_5$ ($R = In, Fe; \mathcal{E} = Mo; R = In, \mathcal{E} = W$) готовили из средних молибдатов и вольфраматов, взятых в заданных стехиометрических соотношениях. Для синтеза $AgZn_3Fe(WO_4)_5$ использовали Ag_2WO_4 , $ZnWO_4$, WO_3 и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; прокаливание в этом случае начинали с 350 °C.

Исходные смеси ступенчато отжигали на воздухе с шагом 20–50 °C (в отдельных случа-

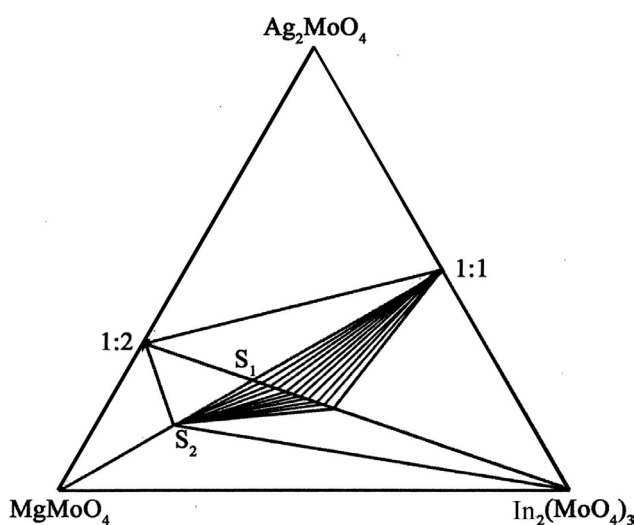


Рис. 1. Схема субсолидусных фазовых отношений в системе Ag_2MoO_4 – $MgMoO_4$ – $In_2(MoO_4)_3$ (S_1 – $Ag_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$, S_2 – $AgMg_3In(MoO_4)_5$) [3]

ях – 5–10 °С), начиная с 400–450 °С (для молибдатов) и 550–600 °С (для вольфраматов) и до начала плавления с промежуточной гомогенизацией через 20–30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 30–70 ч. Фазовый состав продуктов спекания контролировали методом РФА перед повышением температуры отжига.

Рентгенографические исследования поликристаллических препаратов проведены на порошковых автоматических дифрактометрах D8 Advance фирмы Bruker (λCuK_α , шаг сканирования 0.02076°) и Thermo ARL (λCuK_α , шаг сканирования 0.02°).

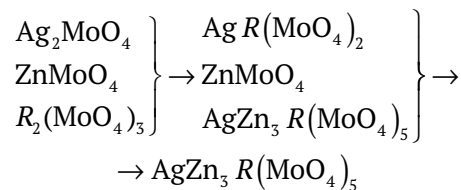
Кристаллографические характеристики поликристаллических образцов определяли с учетом данных по изоструктурным соединениям. Метрики уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов. В качестве критерия правильности индирования рентгенограмм использовали критерии Смита–Снайдера F_{30} [18].

Термоаналитические исследования осуществляли на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Pt-тигель, скорость нагрева 10 град/мин в токе аргона).

3. Результаты и их обсуждение

По данным РФА, последовательность химических превращений, протекающих при образовании $\text{AgZn}_3R(\text{MoO}_4)_5$ ($R = \text{In}, \text{Fe}$) из стехиометри-

ческой смеси средних молибдатов, может быть проиллюстрирована следующей схемой:



Первичным продуктом твердофазного взаимодействия Ag_2MoO_4 , ZnMoO_4 и $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{In}, \text{Fe}$) является двойной молибдат $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$. Повышение температуры до 470–500 °С ($R = \text{In}$) и 420–450 °С ($R = \text{Fe}$) приводит к появлению в реакционной смеси $\text{AgZn}_3R(\text{MoO}_4)_5$. В однофазном состоянии эти соединения получены при 650–700 °С ($R = \text{In}$) и 600–650 °С ($R = \text{Fe}$). Время прокаливания составляло 100–120 ч. Дальнейший отжиг приводил лишь к лучшему формированию структуры тройного молибдата.

В качестве примера на рис. 2 показана рентгенограмма $\text{AgZn}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$.

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные соединения $\text{AgZn}_3R(\text{MoO}_4)_5$ изоструктурны между собой и полученным ранее $\text{NaMg}_3R(\text{MoO}_4)_5$ [11,12] и $\text{AgA}_3R(\text{MoO}_4)_5$ [5–10].

Особенностью строения рассматриваемой группы тройных молибдатов является то, что тетраэдры MoO_4 , пары и тройки соединенных по ребрам $(A, R)\text{O}_6$ -октаэдров объединены общими вершинами в трехмерный каркас. В больших пустотах каркаса расположены разупорядоченные

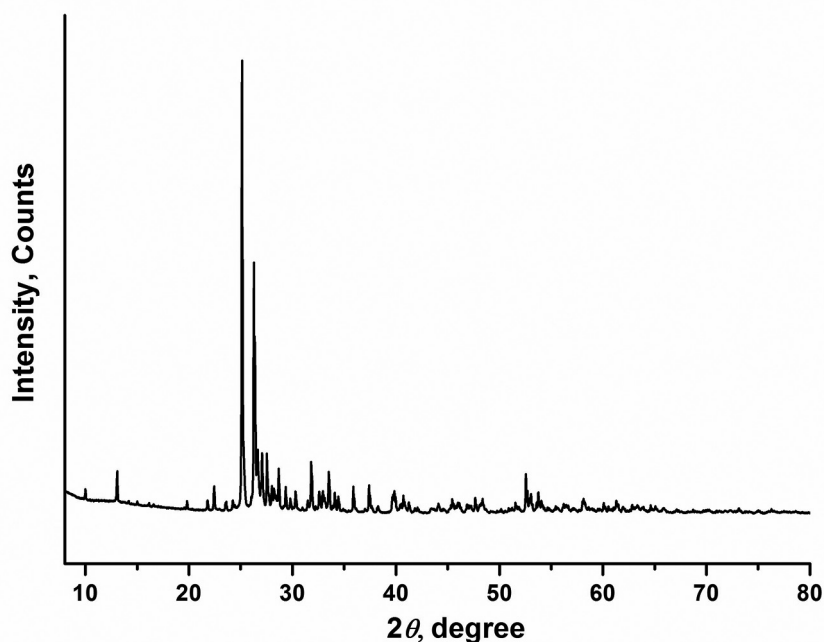


Рис. 2. Рентгенограмма тройного молибдата $\text{AgZn}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$

по трем близко расположенным положениям катионы серебра.

Кристаллохимический анализ внутрикаркасного пространства показывает наличие каналов вдоль оси *a*, сообщающихся с каналами вдоль оси *c*, что способствует повышенной ионной проводимости, экспериментально подтвержденной в случае $AgA_3R(MoO_4)_5$ ($AR = MgAl, MnAl, MnGa$) [7, 10].

Результаты индирования порошковых $AgZn_3R(MoO_4)_5$ ($R = In, Fe$) представлены в табл. 1, их кристаллографические характеристики – в табл. 2 (в нее также добавлены опубликованные ранее данные изоструктурного галлиевого аналога). Как видно, параметры *a*, *b*, *c* и объемы элементарных ячеек $AgZn_3R(MoO_4)_5$ уменьшаются с уменьшением радиуса трехзарядного катиона.

Определены термические характеристики $AgZn_3R(MoO_4)_5$. Все фазы плавятся инконгруэнтно. Наибольшей термической стабильностью обладает индиевое соединение, с уменьшением размера трехзарядного катиона в ряду $In^{3+} - Fe^{3+} - Ga^{3+}$ ($r_R^{3+} = 0.80, 0.65, 0.62 \text{ \AA}$ для КЧ = 6 соответственно [19]) температура плавления уменьшается ($832 \text{ }^\circ\text{C} - 777 \text{ }^\circ\text{C} - 644 \text{ }^\circ\text{C}$).

Несмотря на близкие значения размеров $Mo(VI)$ и $W(VI)$ (0.41 и 0.42 \AA для КЧ = 4, соответственно [19]) тройные вольфраматы с подобной структурой, по-видимому, не существуют. Все наши попытки получения триклинных фаз $AgZn_3R(WO_4)_5$ (варьирование режимом термической обработки и временем прокаливания) не привели к положительному результату, что, вероятно, связано со значительно меньшей склон-

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограмм $AgZn_3R(MoO_4)_5$ ($R = In, Fe$)

hkl	$AgZn_3In(MoO_4)_5^*$				$AgZn_3Fe(MoO_4)_5^{**}$			
	$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	I/I_0	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	I/I_0	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0 0 2	9.878	3	8.95	+0.001	9.966	2	8.87	+0.002
0 1 0					12.929	1L	6.842	-0.014
1 0 0	12.900	9	6.857	-0.010	13.024	6	6.792	+0.009
1 0 1	13.633	1	6.490	+0.005	13.769	1L	6.426	+0.001
-1 0 1	13.989	1	6.326	+0.000	14.148	1L	6.255	-0.002
0 0 3	14.841	2	5.964	+0.001	14.990	1L	5.905	-0.014
0 1 2	15.957	1	5.550	-0.034	16.105	1	5.499	+0.015
1 0 2				-0.001				+0.005
0 -1 2	16.448	1L	5.385	-0.015	16.550	1L	5.352	+0.008
1 1 1	16.874	1	5.250	-0.010	17.027	1L	5.203	-0.022
-1 -1 1	17.370	1L	5.101	+0.027				
1 0 3	19.300	1L	4.595	+0.019	19.508	1L	4.547	-0.009
-1 -1 2	19.643	1L	4.516	+0.007	19.779	2	4.485	+0.007
-1 1 0	19.824	1	4.475	+0.005	20.095	1L	4.415	-0.007
0 0 4				+0.009				
-1 0 3	20.080	1L	4.418	+0.005	20.291	1L	4.373	+0.007
-1 1 1	20.459	1L	4.337	+0.009				
1 1 3	21.549	2	4.120	+0.004	21.751	2	4.083	+0.009
1 -1 2	22.161	5	4.008	-0.002	22.390	6	3.968	+0.005
-1 -1 3	22.789	1	3.899	+0.012				
1 0 4	23.306	3	3.814	-0.013	23.507	2	3.781	-0.002
0 1 4				+0.003				23.575
0 -1 4	24.017	2	3.702	-0.001	24.190	3	3.676	+0.004
-1 0 4	24.147	4	3.683	+0.002	24.397	1	3.645	+0.003
0 0 5	24.857	100	3.579	+0.005	25.088	100	3.547	+0.002
-1 1 3					25.243	11	3.525	+0.009
1 1 4	25.120	3	3.542	-0.011	25.361	4	3.509	-0.004
0 2 0	25.734	3	3.459	-0.007	25.997	1	3.425	+0.000

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 0 0	25.949	51	3.431	-0.003	26.235	52	3.394	+0.003
0 2 1	26.055	35	3.417	-0.004	26.346	28	3.380	+0.002
2 0 1	26.233	10	3.394	+0.001	26.516	10	3.359	+0.004
0 -2 1	26.366	10	3.378	+0.006	26.622	11	3.346	+0.002
-1 -1 4	26.532	5	3.357	+0.019	26.735	3	3.332	+0.010
1 2 0	26.606	7	3.348	-0.023	26.790	1	3.325	+0.007
-2 0 1				+0.016	26.917	4	3.310	+0.007
1 2 1	26.806	16	3.323	-0.006	27.036	12	3.295	+0.002
2 1 1	26.948	2	3.306	-0.006	27.169	2	3.280	+0.011
-1 -2 1	27.303	21	3.264	-0.002	27.503	12	3.240	+0.002
0 2 2				+0.009	27.640	2	3.225	+0.001
-2 -1 1	27.473	2	3.244	+0.001	27.700	2	3.218	+0.008
1 0 5	27.634	2	3.225	+0.006				
0 1 5	27.675	4	3.221	-0.005	27.983	6	3.186	+0.006
0 -2 2	27.931	6	3.192	-0.007	28.164	3	3.166	+0.004
1 2 2				+0.007	28.202	2	3.162	+0.005
2 1 2	28.070	2	3.176	-0.011	28.303	1	3.151	+0.010
1 -1 4	28.135	2	3.169	-0.010	28.378	2	3.142	+0.004
-2 0 2	28.188	1	3.163	+0.004	28.504	1	3.129	+0.010
-1 1 4	28.263	1	3.155	-0.010	28.637	9	3.115	-0.011
0 -1 5	28.430	11	3.137	-0.006				+0.002
-1 -2 2	28.887	1	3.088	+0.009	29.101	1L	3.066	-0.002
-2 -1 2	29.088	7	3.067	-0.012	29.314	5	3.044	+0.007
1 1 5	29.168	1L	3.059	-0.037				
0 2 3	29.400	3	3.036	-0.002	29.767	3	2.999	-0.002
2 0 3	29.502	1	3.025	-0.001				+0.035
2 1 3	30.002	7	2.976	-0.005	30.270	5	2.950	+0.004
0 -2 3	30.267	1L	2.951	-0.013	30.502	1L	2.928	-0.001
-1 -1 5	30.708	2	2.909	-0.003	30.950	1L	2.887	-0.011
-1 2 0	31.020	1	2.881	-0.007	31.416	1L	2.845	-0.011
-1 -2 3	31.244	2	2.860	-0.001	31.454	2	2.842	+0.002
-1 2 1	31.372	16	2.849	-0.003	31.785	14	2.813	+0.002
-2 -1 3					31.679	1L	2.822	+0.012
2 -1 1	31.474	6	2.840	-0.010	31.859	2	2.807	-0.010
1 -1 5	31.944	2	2.799	-0.013	32.223	1	2.776	-0.011
0 2 4	32.167	3	2.780	-0.002	32.556	6	2.748	+0.015
2 0 4	32.231	5	2.775	+0.001				-0.005
0 1 6					32.642	1	2.741	+0.000
1 2 4	32.552	10	2.788	-0.005	32.883	5	2.722	+0.009
2 -1 2				+0.018	32.926	2	2.718	+0.027
1 -2 2	32.722	5	2.735	+0.006	33.085	4	2.705	+0.002
-2 1 2					33.384	1	2.682	+0.007
2 2 0	33.127	1	2.702	+0.013				+0.012
0 -2 4	33.224	17	2.694	-0.008	33.473	9	2.675	+0.002
2 2 1				+0.018	33.506	4	2.672	+0.006
1 1 6	33.488	1	2.674	-0.010	33.822	1L	2.648	-0.006
-2 0 4				+0.012	33.863	1	2.645	+0.013
-2 -2 1	33.823	8	2.268	-0.013	34.060	4	2.6301	+0.000

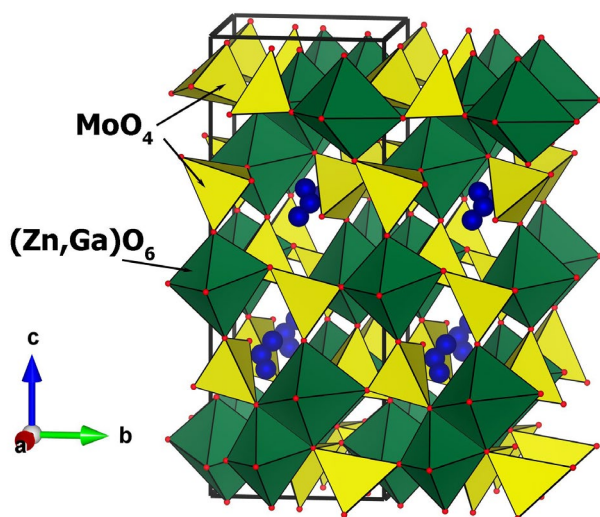
Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 2 2	34.120	5	2.626	-0.012	34.398	2	2.6050	+0.002
-1 -2 4	34.203	2	2.619	+0.002	34.434	1	2.6024	+0.003
-2 -1 4	34.398	1	2.605	-0.012	34.873	1L	2.5706	+0.004
-1 2 3				-0.002				
2 -1 3				+0.005				
1 -2 3	34.709	1L	2.582	-0.017	35.041	1L	2.5587	+0.006
-2 1 3	34.926	1L	2.567	+0.011	35.407	1L	2.5331	+0.004
0 0 7	35.064	1L	2.557	+0.016				-0.001
-1 -1 6								+0.018
2 0 5	35.519	10	2.525	-0.011	35.854	7	2.5025	-0.002
2 2 3	35.643	1	2.517	+0.046	36.002	1	2.4925	+0.009
1 2 5	35.711	1	2.512	+0.039	36.139	1	2.4834	+0.000
2 1 5	35.790	1L	2.507	+0.018				+0.011
-1 1 6	36.257	1L	2.4756	-0.009				
0 -2 5	36.679	1	2.4481	-0.001	36.968	1	2.4296	-0.011
2 -1 4	36.899	2	2.4340	-0.030	37.233	1L	2.4129	+0.025
-1 2 4				+0.001	37.438	1	2.4002	-0.022
-2 0 5	36.963	11	2.4299	+0.001	37.367	8	2.4046	+0.007
1 -2 4	37.269	4	2.4107	+0.001	37.638	1	2.3879	-0.009
-2 -2 3				+0.005	37.514	1	2.3955	+0.024
-2 1 4	37.545	1L	2.3936	-0.007				
-1 -2 5	37.672	1L	2.3858	-0.015				
-2 -1 5	37.831	1	2.3761	+0.005	38.165	1	2.3561	-0.003
2 2 4	37.912	3	2.3712	-0.002	38.269	1	2.3499	-0.003
-1 0 7	38.013	1	2.3652	-0.003				
1 1 7					38.455	1L	2.3390	+0.000
1 3 1	38.884	1	2.3142	-0.018				
0 3 0					39.464	1L	2.2815	-0.028
3 1 1	39.113	1	2.3012	+0.034				
0 2 6	39.212	6	2.2956	-0.004	39.702	3	2.2684	-0.002
2 0 6				+0.005	39.605	4	2.2737	-0.013
3 0 0	39.361	4	2.2872	-0.004	39.816	5	2.2621	-0.007
1 2 6				+0.034				+0.015
3 0 1	39.479	2	2.2807	+0.009	39.937	2	2.2556	-0.003
1 3 2	39.619	1L	2.2729	+0.018				
-3 -1 1					40.053	1L	2.2493	-0.007
2 -1 5					40.251	1L	2.2387	+0.020
-3 0 1	39.896	5	2.2578	-0.003	40.360	2	2.2329	-0.003
-2 -2 4				+0.013	40.185	1	2.2422	+0.009
-1 2 5					40.499	2	2.2255	-0.013
0 3 2	40.015	4	2.2513	+0.002				-0.004
0 0 8	40.289	5	2.2367	+0.004	40.680	5	2.2161	-0.008
0 -2 6	40.529	3	2.2240	+0.008	40.851	1	2.2072	-0.007

* $F_{30} = 83.2$ (0.0075, 48)** $F_{30} = 96.4$ (0.0066, 47)

Таблица 2. Кристаллографические характеристики $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($R = \text{In, Fe, Ga}$)

R	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°	V, Å ³
In	6.9920(4)	7.0491(4)	17.9196(9)	87.692(5)	87.381(5)	79.173(5)	866.13
Fe	6.9229(3)	6.9828(4)	17.7574(8)	87.943(4)	87.346(5)	78.882(5)	841.08
Ga [10]	6.9037(3)	6.9639(4)	17.7147(8)	88.107(4)	87.440(4)	78.982(4)	834.87

**Рис. 3.** Общий вид структуры $\text{AgZn}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_5$ [10]

ностью W(VI) (по сравнению с Mo(VI)) к тетраэдрической координации [20].

4. Заключение

Таким образом, впервые изучена возможность образования тройных молибдатов и вольфраматов серебра, цинка и индия (железа), принадлежащих к структурному типу $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$). Получены новые тройные молибдаты $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($R = \text{In, Fe}$). Установлена последовательность химических превращений, протекающих при их синтезе из стехиометрической смеси средних молибдатов. Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений. Каркасная структура данной группы фаз, содержащая сообщающиеся полости, дефектность позиций катионов серебра, их низкая и открытая координация могут способствовать повышенной Ag-ионной проводимости полученных соединений. Установлено, что подобные фазы в вольфраматных системах не образуются.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Котова И. Ю. Фазообразование в системе с участием молибдатов серебра, кобальта и алюминия. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(8): 1066–1070. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044457x14080133>
2. Kotova I. Yu., Korsun V. P. Phase in the $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{MgMoO}_4 - \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(6): 955–958. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610060203>
3. Kotova I. Yu., Korsun V. P. Phase formation in the system involving silver, magnesium, and indium molybdates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(12): 1965–1969. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610120247>
4. Kotova I. Yu., Belov D. A., Stefanovich S. Yu. $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_5$ Ag⁺-conducting NASICON-like phases, where R = Al or Sc and $0 \leq x \leq 0.5$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011;56(8): 1189–1193. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023611080122>
5. Bouzidi C., Frigui W., Zid M. F. Synthèse et structure cristalline d'un matériau noir $\text{AgMn}^{\text{II}}_3(\text{Mn}^{\text{III}}_{0.26}\text{Al}_{0.74})(\text{MoO}_4)_5$. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 2015; 71(3): 299–304. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2056989015003345>
6. Nasri R., Chérif S. F., Zid M. F. Structure cristalline de la triple molybdate $\text{Ag}_{0.90}\text{Al}_{1.06}\text{Co}_{2.94}(\text{MoO}_4)_5$. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 2015; 71(4): 388–391. DOI: <https://doi.org/10.1107/s2056989015005290>
7. Kotova I. Yu., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Stefanovich S. Yu., Savina A. A., Khaikina E. G. New series of triple molybdates $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ (A = Mg, R = Cr, Fe; A = Mn, R = Al, Cr, Fe, Sc, In) with framework structures and mobile silver ion sublattices. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;238: 121–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.003>
8. Балсанова Л.В. Синтез кристаллов серебро-содержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств. *Вестник ВСГУТУ*. 2015;5: 63–69.
9. Kotova I. Yu., Savina A. A., Khaikina E. G. Crystal structure of new triple molybdate $\text{AgMg}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_5$ from Rietveld refinement. *Powder Diffraction*. 2017;32(4): 255–260. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715617000811>
10. Kotova I. Yu., Savina A. A., Vandysheva A. I., Belov D. A., Stefanovich S. Yu. Synthesis, crystal struc-

ture and electrophysical properties of triple molybdates containing silver, gallium and divalent metals. *Chimica Techno Acta*. 2018;5(3): 132–143. DOI: <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.3.02>

11. Klevtsova R. F., Vasiliev A. D., Kozhevnikova N. M., Glinskaya L. A., Kruglik A. I., Kotova I. Yu. Synthesis and crystal structural study of ternary molybdate $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$. *Journal of Structural Chemistry*. 1994;34(5): 784–788. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00753580>

12. Hermanowicz K., Maczka M., Wolcyrz M., Tomaszewski P. E., Paściak M., Hanuza J. Crystal structure, vibrational properties and luminescence of $\text{NaMg}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$ crystal doped with Cr^{3+} ions. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(3): 685–695. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.032>

13. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2: 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>

14. Kohlmuller R., Faurie J.-P. Etude des systemes $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ et $\text{MoO}_3\text{-MO}$ (M – Cu, Zn, Cd). *Bull. Soc. Chim. France*. 1968;11: 4379–4382.

15. Трунов В. К., Ковба Л. М. О взаимодействии In_2O_3 с WO_3 и MoO_3 . *Вестник Московского университета. Химия*. 1967;1: 114–115.

16. Трунов В. К., Ковба Л. М. О взаимодействии трехокисей молибдена и вольфрама с полуторными окисями железа и хрома. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1966;2: 151–154.

17. ICDD PDF-2 Data Base, Cards ## 00-049-0337, 00-035-0765, 01-073-0554, 01-083-1701, 01-074-1791.

18. Smith G. S., Snyder R. L. FN: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *Journal of*

Applied Crystallography. 1979;12(1): 60–65. DOI: <https://doi.org/10.1107/S002188987901178X>

19. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976; 32(5): 751–767. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

20. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. *Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена*. М.: Наука; 1974. 230 с.

Информация об авторах

Котова Ирина Юрьевна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: ikotova@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3829-6516>.

Спиридонова Татьяна Сергеевна, ведущий инженер лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: spiridonova-25@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>.

Кадырова Юлия Монировна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: yliychem@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7569-6233>

Савина Александра Александровна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ и н. с. Сколковский институт науки и технологий, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.savina@skoltech.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7108-8535>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.