

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.311.571.683.1.776.21+548.736

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

## Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов

Т. С. Спиридонова<sup>1</sup>✉, С. Ф. Солодовников<sup>2</sup>, Ю. М. Кадырова<sup>1,3</sup>, З. А. Солодовникова<sup>2</sup>,  
А. А. Савина<sup>1,4</sup>, Е. Г. Хайкина<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
проспект Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация<sup>3</sup>Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,  
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация<sup>4</sup>Сколковский институт науки и технологий,  
Большой бульвар д. 30, стр.1, Москва 121205, Российская Федерация

## Аннотация

Рентгенографически изучена система  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ , установлено образование нового двойного молибдата  $\text{CsAg}_3(\text{MoO}_4)_2$ , получены кристаллы этого соединения и определено его строение. Установлена принадлежность  $\text{CsAg}_3(\text{MoO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 5.9718(5)$ ,  $c = 7.6451(3)$  Å,  $R = 0.0149$ ) к структурному типу  $\text{Ag}_2\text{BaMn}(\text{VO}_4)_2$ . Основу структуры составляют глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{AgO}_6$ -октаэдров, которые соединены в единый трехмерный каркас  $\text{Ag}_2\text{O}_4$ -тетраэдрами. Необычная черта окружения атома  $\text{Ag}2$  – расположение почти в центре кислородной грани  $\text{Ag}_2\text{O}_4$ -тетраэдра. Атомы цезия находятся в кубооктаэдрической координации (КЧ = 12).

Определены структуры полученного нами ранее двойного молибдата рубидия-серебра и кристалла из области твердого раствора на основе гексагональной модификации  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ , которые принадлежат к типу глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ). По данным РСА оба кристалла имеют нестехиометрические составы  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 6.1541(2)$ ,  $c = 7.9267(5)$  Å,  $R = 0.0263$ ) и  $\text{Tl}_{3.14}\text{Ag}_{0.86}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 6.0977(3)$ ,  $c = 7.8600(7)$  Å,  $R = 0.0174$ ), причем в случае рубидиевой фазы впервые в молибдатах выявлено расщепление позиции  $\text{Rb}/\text{Ag}$ . Основу обеих структур составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{AgO}_6$ - или  $(\text{Ag}, \text{Tl})\text{O}_6$ -октаэдров. Координационные числа рубидия и таллия равны 12 и 10.

**Ключевые слова:** двойные молибдаты, серебро, одновалентные металлы, бинарные системы, рентгенография, структура, глазерит

**Благодарности:** авторы благодарят к. х. н. Ирину А. Продан (Гудкову) и Оксану А. Гуляеву за съемку и обработку рентгенодифракционных данных кристаллов на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD. Работа выполнена в рамках государственных заданий Байкальского института природопользования СО РАН (проект № 0273-2021-0008) и Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (проект № 121031700313-8).

**Для цитирования:** Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г. Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

**For citation:** Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Savina A. A., Khaikina E. G. Double molybdates of silver and monovalent metals. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

✉ Спиридонова Татьяна Сергеевна, e-mail: spiridonova-25@mail.ru

© Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Двойные молибдаты щелочных элементов с двух- и трехвалентными металлами хорошо известны как перспективные люминофоры [1–6], сегнетоэлектрики и сегнетоэластики [7–9], твердые электролиты [10–13], электродные [14–19], лазерные [20–24] и другие материалы. Заметное место в ряду двойных молибдатов занимают также фазы, формирующиеся в системах  $M_2MoO_4 - M'_2MoO_4$  ( $M, M'$  – щелочные элементы). Наибольшее число публикаций посвящено системам  $M_2MoO_4 - Li_2MoO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) и образующимся в них двойным молибдатам  $MLiMoO_4$ . Соединения плавятся конгруэнтно, обладают развитым полиморфизмом, сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими свойствами [25–32]. По результатам изучения системы  $Na_2MoO_4 - Li_2MoO_4$  методами визуальной политермии, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа в [25, 33, 34] сделан вывод о существовании в ней фаз составов 3:1 и 6:1, однако оба эти соединения не были выделены и охарактеризованы. В системах  $M_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) найдены двойные молибдаты  $M_{2-x}Na_xMoO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) [33, 35–39], кристаллизующиеся в структурном типе глазерита  $K_3Na(SO_4)_2$  [40]. В отличие от стехиометрического  $Cs_3Na(MoO_4)_2$  [39] в системах  $M_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  ( $M = K, Rb$ ) фазы типа глазерита имеют верхние температурные границы устойчивости и заметные области гомогенности:  $K_{2-x}Na_xMoO_4$  ( $0.40 \leq x \leq 1.0$ ) [36] и  $Rb_{2-x}Na_xMoO_4$  ( $0.50 \leq x \leq 0.67$ ) [37]. В системе  $Rb_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  обнаружено также соединение  $RbNa_3(MoO_4)_2$ , неустойчивое при комнатной температуре [37].

Сведения о двойных молибдатах серебра и одновалентных металлов до недавнего времени отсутствовали, хотя предпринимались исследования соответствующих бинарных систем. Так, по данным [41, 42] в системе  $Ag_2MoO_4 - Li_2MoO_4$  промежуточные фазы не образуются, а на основании результатов визуально-политермического анализа системы  $Ag_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  авторами [43] сделан вывод о формировании непрерывного ряда твердых растворов с минимумом. Об образовании неограниченных твердых растворов со структурой шпинели свидетельствуют и результаты рентгенографического исследования второй системы [44]. Один из составов этого твердого раствора ( $NaAgMoO_4$ ) изучен в [45, 46]. Образование граничных твердых растворов зафиксировано в системе  $Ag_2MoO_4 - Tl_2MoO_4$  [47, 48].

Первый двойной молибдат серебра и щелочного металла получен нами при изучении системы  $Ag_2MoO_4 - Rb_2MoO_4$ . Соединение  $Rb_3Ag(MoO_4)_2$  плавится при 435 °С и принадлежит к структурному типу глазерита [49]. Позже в аналогичной калиевой системе нами получен гексагональный двойной молибдат  $K_{7-x}Ag_{1+x}(MoO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) [50], который кристаллизуется в собственном структурном типе и при 334 °С претерпевает обратимый фазовый переход I рода из ацентричной формы (пр. гр.  $P6_3mc$ ) в centrosymmetric.

В настоящей работе изучена система  $Ag_2MoO_4 - Cs_2MoO_4$  и определено кристаллическое строение образующегося в ней соединения. Кроме того, уточнена структура двойного молибдата рубидия и серебра, а также проведен рентгеноструктурный анализ одного из членов твердого раствора на основе высокотемпературной формы молибдата таллия [51], формирующегося в системе  $Ag_2MoO_4 - Tl_2MoO_4$ .

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали выпускаемые промышленностью реактивы  $AgNO_3$ ,  $TlNO_3$  квалификации «ч.д.а.»,  $MoO_3$  – «х.ч.»,  $Cs_2CO_3$  – «ос.ч.».  $M_2MoO_4$  ( $M = Ag, Tl$ ) получали прокаливанием стехиометрических количеств  $MNO_3$  и  $MoO_3$ , постепенно повышая температуру от 300–350 до 450 °С (в случае серебра) и до 500 °С (в случае таллия) в течение 50 ч. Молибдат цезия синтезировали по реакции  $Cs_2CO_3 + MoO_3 = Cs_2MoO_4 + CO_2$ . Отжиг осуществляли в течение 80 ч при 450–550 °С. Термические и кристаллографические характеристики полученных соединений соответствовали литературным данным.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматическом порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\lambda CuK_\alpha$ , вторичный монохроматор, шаг сканирования  $2\theta = 0.02076^\circ$ ).

Массивы экспериментальных данных для проведения монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) получены при комнатной температуре на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором ( $MoK_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\phi$ -сканирование с интервалом сканирования  $0.5^\circ$ ) в полусфере обратного пространства. Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнялись с помощью комплекса программ SHELX-97 [52].

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Система $Cs_2MoO_4-Ag_2MoO_4$ и кристаллическая структура $CsAg_3(MoO_4)_2$

Система  $Cs_2MoO_4-Ag_2MoO_4$  рентгенографически изучена в субсолидусной области во всем концентрационном диапазоне через 5–10 (в отдельных случаях – через 2.5) мол. %. Установлено образование промежуточного соединения состава  $CsAg_3(MoO_4)_2$  (состав определен при расшифровке структуры монокристалла). По данным РФА образование этого соединения начинается при 300 °С, однако получить однофазный образец  $CsAg_3(MoO_4)_2$  не удалось. Увеличение продолжительности отжига реакционных смесей (до 500 ч), расширение температурного диапазона (вплоть до предельных субсолидусных температур), а также использование в качестве исходных компонентов вместо средних молибдатов серебра и цезия стехиометрических смесей  $AgNO_3$ ,  $Cs_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  или  $Ag_2MoO_4$ ,  $Cs_2CO_3$ ,  $MoO_3$  не привели к положительному результату.

Пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллы  $CsAg_3(MoO_4)_2$  получены спонтанной кристаллизацией расплава спеченного образца соединения, который был нагрет до 470 °С, выдержан при этой тем-

пературе 30 мин и охлажден со скоростью 4 °/ч до 200 °С (далее – в режиме остывающей печи). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в табл. 2 и 3.

Структура  $CsAg_3(MoO_4)_2$  расшифрована в рамках тригональной пр. гр.  $P\bar{3}$  и найдена изоструктурной  $Ag_2BaMn(VO_4)_2$  [53]. Атомы Мо и 2/3 атомов серебра (позиция Ag2) координированы тетраэдрически с расстояниями Мо–О 1.743(4)–1.776(2) Å, Ag2–О 2.314(2)–2.499(4) Å. Необычной чертой окружения атома Ag2 является его расположение почти в центре кислородной грани  $Ag_2O_4$ -тетраэдра (рис. 1), что встречается также в структуре  $K_{6.68}Ag_{1.32}(MoO_4)_4$  [50]. Оставшаяся треть атомов серебра Ag1 располагается в октаэдрах с равными длинами связей Ag1–О 2.446(2) Å. Основу структуры составляют глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $MoO_4$ -тетраэдров и  $Ag_1O_6$ -октаэдров, которые соединены между собой в единый трехмерный каркас  $Ag_2O_4$ -тетраэдрами (рис. 1). Отрицательный заряд каркаса компенсирован катионами цезия в кубооктаэдрической координации (КЧ = 12); расстояния Cs–О 3.182(7)–3.451(1) Å.

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа  $CsAg_3(MoO_4)_2$

Формула	$CsAg_3(MoO_4)_2$
Формульный вес (г/моль)	776.40
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 5.9718(5) \text{ \AA}, c = 7.6451(3) \text{ \AA}$
$V (\text{\AA}^3) / Z$	236.115(12) / 1
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	5.460
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.15 \times 0.06 \times 0.06$
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{ мм}^{-1}$	12.502
Пределы углов отражения $\theta$ , град	5.328 – 61.126
Индексы Миллера	$-8 \leq h \leq 8, -7 \leq k \leq 8, -10 \leq l \leq 10$
Измеренные / независимые отражения	3234 / 490 [ $R_{\text{int}} = 0.0265$ ]
Число переменных / ограничений	24 / 0
Добротность подгонки (GOF)	1.158
Коэффициент экстинкции	0.0087(6)
Финальные факторы недоверности:	
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0149
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0349
$R(F)$ для всех отражений	0.0158
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0353
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{\AA}^3$	0.81/–1.15

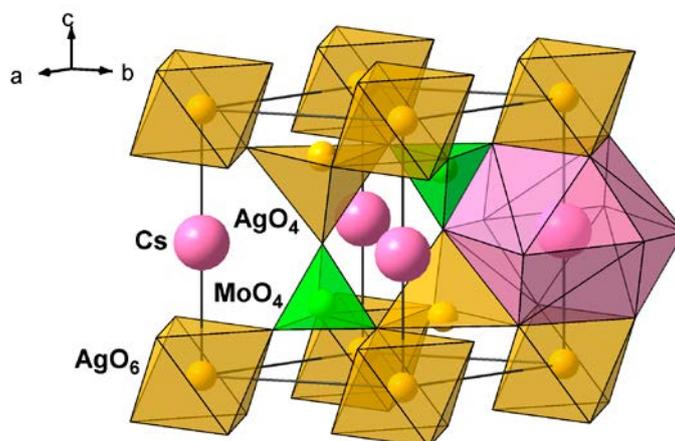
**Таблица 2.** Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$ 

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)^*$
Mo	0.6667	0.3333	0.25304(5)	0.01327(11)
Ag1	0	0	0	0.02048(11)
Ag2	0.3333	0.6667	0.19216	0.02805(13)
Cs	0	0	0.5	0.02047(12)
O1	0.6667	0.3333	0.4810(5)	0.0306(9)
O2	0.7014(4)	0.631(4)	0.1792(3)	0.0242(4)

$$* U_{\text{eq}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Таблица 3.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$ 

Mo-тетраэдр		Ag1-октаэдр	
Mo1–O1	1.743(4)	Ag1–O2	2.446(2) × 6
–O2	1.776(2) × 3		
<Mo1–O>	1.768		
Cs-полиэдр		Ag2-тетраэдр	
Cs–O2'	3.181(2) × 6	Ag2–O2	2.314(2) × 3
–O1	3.4509(2) × 6	–O1	2.499(4)
<Cs–O>	3.316	<Ag2–O>	2.360


**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$ 

### 3.2. Кристаллическая структура

#### $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$

Как показано нами в [49],  $\text{Rb}_3\text{Ag}(\text{MoO}_4)_2$  является единственным промежуточным соединением системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Однофазный образец двойного молибдата рубидия-серебра синтезирован отжигом стехиометрической смеси  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  при 380 °С в течение 100 ч, спонтанной кристаллизацией из расплава получены пригодные для рентгеноструктурных исследований кристаллы. Предварительные результаты PCA ранее были нами опубликованы в [49]. В настоящей работе уточнены состав кристалла –  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  и его строение (табл. 4–6).

Отметим, что методом твердофазных реакций синтезировать однофазный образец указанного выше состава не удалось. После отжига реакционных смесей средних молибдатов серебра и рубидия даже при предельных субсолидусных температурах однофазными были лишь препараты  $\text{Rb}_{3-x}\text{Ag}_{1+x}(\text{MoO}_4)_2$  с  $0 \leq x \leq 0.10$ . По-видимому, найденный состав кристалла является предельным по содержанию серебра и может быть получен только из расплава.

В структуре  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) типа глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  [40] атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.730(6)–1.773(3) Å.

**Таблица 4.** Данные рентгеноструктурного анализа  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$  и  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$ 

Формула	$Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$	$Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$
Формульный вес (г/моль)	688.42	1054.37
Сингония	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$
Параметры элементарной ячейки	$a = 6.1541(2) \text{ \AA}$ $c = 7.9267(5) \text{ \AA}$	$a = 6.0977(3) \text{ \AA}$ $c = 7.8600(7) \text{ \AA}$
$V(\text{\AA}^3) / Z$	259.99(2) / 1	253.10(3) / 1
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	4.397	6.918
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.13 \times 0.10 \times 0.02$	$0.09 \times 0.09 \times 0.05$
$\mu(MoK_\alpha), \text{ мм}^{-1}$	3.645	53.840
Пределы углов отражения $\theta$ , град	2.26–28.83	2.09–30.50
Индексы Миллера	$-10 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 7,$ $-13 \leq l \leq 9$	$-5 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 6,$ $-11 \leq l \leq 10$
Измеренные / независимые отражения	2370 / 504 [ $R_{\text{int}} = 0.0299$ ]	2306 / 330 [ $R_{\text{int}} = 0.0314$ ]
Число переменных / ограничений	25 / 0	22 / 0
Добротность подгонки (GOF)	1.271	1.087
Коэффициент экстинкции	0.0016(3)	0.0035(4)
Финальные факторы недостоверности:		
$R(F)$ для $I > 2\sigma(1)$	0.0263	0.0174
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(1)$	0.0625	0.0419
$R(F)$ для всех отражений	0.0272	0.0189
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0627	0.0425
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{\AA}^3$	1.00 / -1.21	0.87 / -0.87

**Таблица 5.** Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$ 

Атом	Заселенность	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)^*$
Mo	1	0.6667	0.3333	0.25304(5)	0.0149(2)
Ag1	1	0	0	0	0.0221(2)
Ag2	0.10(1)	0.3333	0.6667	0.179(5)	0.047(7)
Rb1	0.90(1)	0.3333	0.6667	0.1580(3)	0.0205(4)
Rb2	1	0	0	0.5	0.0296(3)
O1	1	0.6667	0.3333	0.4810(5)	0.055(2)
O2	1	0.7014(4)	0.631(4)	0.1792(3)	0.0321(7)

$$*U_{\text{eq}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Таблица 6.** Основные межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) в структуре  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$ 

Mo-тетраэдр		Rb1-полиэдр	
Mo–O1	1.730(6)	Rb1–O1	2.705(7)
–O2	1.773(3) × 3	–O2	3.0990(5) × 6
		–O2'	3.296(4) × 3
<Mo–O>	1.762	<Rb1–O>	3.119
Ag1-октаэдр		Rb2-полиэдр	
Ag1–O2	2.483(3) × 6	Rb2–O2	3.033(4) × 6
		–O1	3.5531(1) × 6
Ag2-полиэдр		<Rb2–O>	3.293
Ag2–O1	2.54(4)		
–O2	3.085(2) × 6		
<Ag2–O>	3.007		

Атомы Ag1 располагаются в октаэдрах с равными длинами связей Ag–O 2.483(3) Å. Основу структуры составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO<sub>4</sub>-тетраэдров и Ag<sub>1</sub>O<sub>6</sub>-октаэдров (рис. 2). Отрицательный заряд слоев компенсирован катионами рубидия двух сортов (КЧ = 12 и 10); общий интервал расстояний Rb–O 2.706(7)–3.553(1) Å. Найдено, что вблизи позиции Rb1 с КЧ = 10 располагается дополнительная позиция серебра Ag2 (расстояние Rb1–Ag2 0.17(4) Å), частично замещающего рубидий в Rb1, длины связей Ag2–O 2.54(4)–3.085(2) Å (КЧ = 7).

Расщепление позиции Rb/Ag в молибдатах выявлено впервые. В вольфраматах оно обнаружено ранее в структуре Ag<sub>3+x</sub>Rb<sub>9-x</sub>Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> ( $x \approx 0.11$ ) [54], а похожее расщепление позиции K/Ag найдено нами в структуре Ag<sub>1.32</sub>K<sub>6.68</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> [50]. Такое разупорядочение и расщепление позиций крупных щелочных катионов встречается редко. Примерами служат рубидийсодержащие дефектные пирохлоры RbNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F [55], RbAl<sub>0.33</sub>W<sub>1.67</sub>O<sub>6</sub> [56], сегнетоэлектрические твердые электролиты RbTiOAsO<sub>4</sub> [57] и RbSbOGeO<sub>4</sub> [58] типа KTiOPO<sub>4</sub>. Как правило, это рассматривают как способность структуры к потенциальной ионной проводимости и/или сегнетоэлектричеству [59]. Действительно, некоторые рубидийсодержащие дефектные пирохлоры и многие представители семейства KTiOPO<sub>4</sub> представляют собой яркие примеры фаз, обладающих свойствами [58, 60]. Эта тенденция подтверждается и тем, что изученный нами Ag<sub>3+x</sub>Rb<sub>9-x</sub>Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>

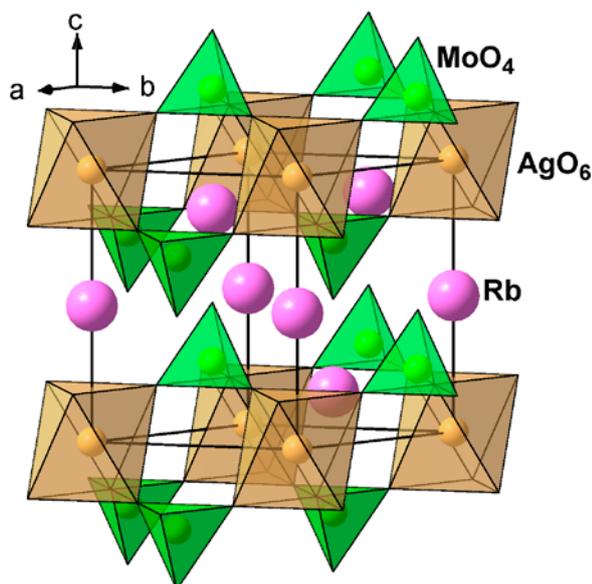


Рис. 2. Общий вид структуры Rb<sub>2.81</sub>Ag<sub>1.19</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

( $x \approx 0.11$ ), вероятно, обладает рубидий-ионной проводимостью [54], а нестехиометрические фазы типа глазерита также могут быть твердыми электролитами [61].

### 3.3. Кристаллическая структура

#### Tl<sub>3.14</sub>Ag<sub>0.86</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Согласно [47, 48], в системе Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> образуются граничные твердые растворы, в том числе, на основе высокотемпературной гексагональной формы α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> типа глазерита K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [51]. Спонтанной кристаллизацией из расплава образца состава Tl<sub>3</sub>Ag(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, синтезированного методом твердофазных реакций из стехиометрической смеси средних молибдатов, нами получены пригодные для рентгеноструктурных исследований кристаллы из области указанного твердого раствора и уточнено их кристаллическое строение.

Состав изученного кристалла Tl<sub>3.14</sub>Ag<sub>0.86</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (пр. гр. *P3̄m1*) типа глазерита определен путем уточнения заселенностей позиций катионов таллия и серебра, которое показало, что в пределах ошибки заполнения позиций таллия равно 100 %, тогда как в позиции серебра есть примесь таллия. Корректность такой модели подтверждена снижением R-фактора от 0.0235 до 0.0174, а найденный состав кристалла оказался в пределах области твердого раствора на основе α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Результаты уточнения структуры приведены в табл. 4, а координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в табл. 7 и 8.

В общих чертах структура Tl<sub>3.14</sub>Ag<sub>0.86</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> повторяет описанное выше строение изоструктурного Rb<sub>2.81</sub>Ag<sub>1.19</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 2). Атомы молибдена координированы тетраэдрически с расстояниями Mo–O 1.760(6)–1.765(3) Å, а атом (Ag, Tl) имеет октаэдрическую координацию с равными длинами связей (Ag, Tl)–O 2.535(4) Å, что больше расстояния Ag1–O 2.483(3) Å в Rb<sub>2.81</sub>Ag<sub>1.19</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (см. выше) и существенно меньше соответствующего расстояния Tl1–O 2.769(10) Å в структуре α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [51]. Атомы таллия двух сортов с КЧ = 12 и 10 имеют общий интервал расстояний Tl–O 2.495(7)–3.5243(4) Å, что близко к длинам соответствующих связей Tl–O 2.467(16)–3.682(16) Å в α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [51].

### 4. Выводы

Рентгенографически изучена субсолидусная область системы Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, выявлено соединение состава CsAg<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, кристаллизующееся в структурном типе Ag<sub>2</sub>VaMn(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (пр. гр. *P3̄*, Z = 1) и определена его структура.

**Таблица 7.** Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$ 

Атом	Заселенность	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} (\text{Å}^2)^*$
Mo	1	0.6667	0.3333	0.29677(10)	0.0195(2)
(Ag, Tl)	0.877(5)Ag+0.123Tl	0	0	0	0.0282(3)
Tl1	1	0.3333	0.6667	0.16186(4)	0.0328(2)
Tl2	1	0	0	0.5	0.0316(2)
O1	1	0.6667	0.3333	0.5207(10)	0.062(3)
O2	1	0.8232(4)	0.6464(7)	0.2181(6)	0.0399(10)

$$*U_{eq} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Таблица 8.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$ 

Мо-тетраэдр		Tl1-полиэдр	
Mo–O1	1.760(8)	Tl1–O1	2.495(7)
–O2	1.765(4) × 3	–O2	3.0825(7) × 6
		–O2'	3.413(4) × 3
<Mo–O>	1.764	<Tl1–O>	3.123
(Ag, Tl)-октаэдр		Tl2-полиэдр	
(Ag, Tl)–O2	2.535(4) × 6	Tl2–O2	2.898(4) × 6
		–O1	3.5243(4) × 6
		<Tl2–O>	3.211

Определены структура и состав двойного молибдата рубидия и серебра, а также проведен рентгеноструктурный анализ одного из членов твердого раствора на основе высокотемпературной формы молибдата таллия, формирующегося в системе  $Ag_2MoO_4$ – $Tl_2MoO_4$ . Подтверждена принадлежность  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$  и  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$  (составы кристаллов определены в ходе PCA) к структурному типу глазерита. В случае рубидиевой фазы впервые в молибдатах выявлено расщепление позиции Rb/Ag. Такое явление обычно свидетельствует о способности структуры к потенциальной ионной проводимости и/или сегнетоэлектричеству.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### 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. Fan W., He Y., Long L., Gao Y., Liu F., Liu J. Multiplexed excitations  $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$  red-emitting phosphors with highly  $Eu^{3+}$  doping for white LED application. *Journal of Materials Science: Materials in*

*Electronics*. 2021;32(5): 6239–6248. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05339-1>

2. Wang Y., Song M., Xiao L., Li Q. Upconversion luminescence of  $Eu^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  single-doped  $NaYF_4$  and  $NaY(MoO_4)_2$ . *Journal of Luminescence*. 2021;238: 118203. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118203>

3. Morozov V. A., Lazoryak B. I., Shmurak S. Z., Kiselev A. P., Lebedev O. I., Gauquelin N., Verbeeck J., Hadermann J., Van Tendeloo G. Influence of the structure on the properties of  $Na_xEu_x(MoO_4)_z$  red phosphors. *Chemistry of Materials*. 2014;26(10): 3238–3248. <https://doi.org/10.1021/cm500966g>

4. Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F.G., Yan B. Efficient red phosphors  $Na_xLn(MoO_4)_4$ :  $Eu^{3+}$  ( $Ln = La, Gd$  and  $Y$ ) for white LEDs. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(9): 095407. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/9/095407>

5. Zhao C., Yin X., Huang F., Hang Y. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness  $Eu^{3+}$ -doped  $M_2Gd_4(MoO_4)_7$  ( $M = Li, Na$ ) red phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(12): 3190–3194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.025>

6. Pandey I. R., Karki S., Daniel D. J., Kim H. J., Kim Y. D., Lee M. H., Pavlyuk A. A., Trifonov V. A. Crystal growth, optical, luminescence and scintillation characterization of  $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$  crystal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;860: 158510. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158510>

7. Isupov V. A. Binary molybdates and tungstates of mono and trivalent elements as possible ferroelas-

- tics and ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 2005;321(1): 63–90. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>
8. Isupov V. A. Ferroelectric and ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements. *Ferroelectrics*. 2005;322(1): 83–114. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>
9. Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Kardash T. Yu., Stefanovich S. Yu., Gudkova I. A., Solodovnikova Z. A., Lazoryak B. I. New ferroelastic  $K_2Sr(MoO_4)_2$ : synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;237: 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011>
10. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Pokholok K. V., Gudkova I. A., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. New double molybdate  $Na_9Fe(MoO_4)_6$ : synthesis, structure, properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;205: 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.007>
11. Savina A. A., Morozov V. A., Buzlukov A. L., Arapova I. Yu., Stefanovich S. Yu., Baklanova Ya. V., Denisova T. A., Medvedeva N. I., Bardet M., Hadermann J., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. New solid electrolyte  $Na_9Al(MoO_4)_6$ : structure and  $Na^+$  ion conductivity. *Chemistry of Materials*. 2017;29(20): 8901–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>
12. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Y. L., Kuchumov B. M. Nonstoichiometry in the systems  $Na_2MoO_4-MMoO_4$  ( $M = Co, Cd$ ), crystal structures of  $Na_{3.36}Co_{1.32}(MoO_4)_3$ ,  $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$  and  $Na_{3.72}Cd_{1.14}(MoO_4)_3$ , crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>
13. Medvedeva N. I., Buzlukov A. L., Skachkov A. V., Savina A. A., Morozov V. A., Baklanova Ya. V., Animitsa I. E., Khaikina E. G., Denisova T. A., Solodovnikov S. F. Mechanism of sodium-ion diffusion in alluaudite-type  $Na_5Sc(MoO_4)_4$  from NMR experiment and ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(8): 4729. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11654>
14. Chen S., Duan H., Zhou Z., Fan Q., Zhao Y., Dong Y. Lithiated bimetallic oxide,  $Li_3Fe(MoO_4)_3$ , as a high-performance anode material for lithium-ion batteries and its multielectron reaction mechanism. *Journal of Power Sources*. 2020;476: 228656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228656>
15. Tamboli A. M., Tamboli M. S., Praveen C. S., Dwivedi P. K., Karbhal I., Gosavi S. W., Shelke M. V., Kale B. B. Architecture of  $NaFe(MoO_4)_2$  as a novel anode material for rechargeable lithium and sodium ion batteries. *Applied Surface Science*. 2021;559: 149903. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149903>
16. Wang L., He Y., Mu Y., Wu B., Liu M., Zhao Y., Lai X., Bi J., Gao D. Sol-gel driving  $LiFe(MoO_4)_2$  microcrystals: high capacity and superior cycling stability for anode material in lithium ion batteries. *Electronic Materials Letters*. 2019;15(2): 186–191. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-00115-6>
17. Mikhailova D., Sarapulova A., Voss A., Thomas A., Oswald S., Gruner W., Trots D. M., Bramnik N. N., Ehrenberg H.  $Li_3V(MoO_4)_3$ : A new material for both Li extraction and insertion. *Chemistry of Materials*. 2010;22(10): 3165–3173. <https://doi.org/10.1021/cm100213a>
18. Begam K. M., Prabaharan S. R. S. Improved cycling performance of nano-composite  $Li_2Ni_2(MoO_4)_3$  as a lithium battery cathode material. *Journal of Power Sources*. 2006;159(1): 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.133>
19. Serdtsev A. V., Medvedeva N. I. Ab initio insights into Na-ion diffusion and intercalation mechanism in alluaudite  $Na_2Mn_2(MoO_4)_3$  as cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;808: 151667. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151667>
20. Voron'ko Yu. K., Zharikov E. V., Lis D. A., Popov A. V., Smirnov V. A., Subbotin K. A., Khromov M. N., Voronov V. V. Growth and spectroscopic studies of  $NaLa(MoO_4)_2:Tm^{3+}$  crystals: a new promising laser material. *Optics and Spectroscopy*. 2008;105(4): 538–546. <https://doi.org/10.1134/S0030400X08100081>
21. Gao S., Zhu Z., Wang Y., You Z., Li J., Wang H., Tu C. Growth and spectroscopic investigations of a new laser crystal  $Yb^{3+}$ -doped  $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ . *Optical Materials*. 2013;36(2): 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.018>
22. Loiko P., Pavlyuk A., Slimi S., Solé R.M., Salem E.B., Dunina E., Kornienko A., Camy P., Griebner U., Petrov V., Díaz F., Aguiló M., Mateos X. Growth, spectroscopy and laser operation of monoclinic  $Nd:Cs-Gd(MoO_4)_2$  crystal with a layered structure. *Journal of Luminescence*. 2021;231: 117793. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117793>
23. Iparraguirre I., Balda R., Voda M., Al-Saleh M., Fernandez J. Infrared-to-visible upconversion in  $K_5Nd(MoO_4)_4$  stoichiometric laser crystal. *Journal of the Optical Society of America B*. 2002;19(12): 2911–2920. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.002911>
24. Voron'ko Y. K., Subbotin K. A., Shukshin V. E., Lis D. A., Ushakov S. N., Popov A., Zharikov E. V. Growth and spectroscopic investigations of  $Yb^{3+}$ -doped  $NaGd(MoO_4)_2$  and  $NaLa(MoO_4)_2$ : new promising laser crystals. *Optical Materials*. 2006;29(2–3): 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.004>
25. Hoermann F. Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme:  $Li_2MoO_4-MoO_3$ ,  $Na_2MoO_4-MoO_3$ ,  $K_2MoO_4-MoO_3$ ,  $Li_2WO_4-WO_3$ ,  $Na_2WO_4-WO_3$ ,  $K_2WO_4-WO_3$ ,  $Li_2MoO_4-Na_2MoO_4$ ,

- $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1929;177(1): 145–186. <https://doi.org/10.1002/zaac.19291770117>
26. Бергман А. Г., Кислова А. И., Коробка Е. И. Исследование двойной взаимной системы диагонально-поясного типа из сульфатов и молибдатов лития и калия. *Журнал общей химии*. 1954;24(5): 1127–1135.
27. Самусева Р. Г., Бобкова М. В., Плющев В. Е. Системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . *Журнал неорганической химии*. 1969;14(11): 3140–3142.
28. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В., Александров К. С. Синтез и кристаллическая структура  $\text{CsLiMoO}_4$ . *Доклады АН СССР*. 1980;255(6): 1379–1382. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/615f6831862802e4f119568c63999bbe/dan44135.pdf>
29. Okada K., Ossaka J. Crystal data and phase transitions of  $\text{KLiWO}_4$  and  $\text{KLiMoO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;37(3): 325–327. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90494-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90494-1)
30. Aleksandrov K. S., Anistratov A. T., Melnikova S. V., Klevtsova P. F. Ferroelectricity in caesium lithium molybdate  $\text{CsLiMoO}_4$  and related crystals  $\text{CsLiWO}_4$  and  $\text{RbLiMoO}_4$ . *Ferroelectrics*. 1981;36(1): 399–402. <https://doi.org/10.1080/00150198108218138>
31. Круглик А. И., Клевцова Р. Ф., Александров К. С. Кристаллическая структура нового сегнетоэлектрика  $\text{RbLiMoO}_4$ . *Доклады АН СССР*. 1983;271(6): 1388–1391. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/b19a6f8fab3efdda809632d278dc8cb9/dan46252.pdf>
32. Мельникова С. В., Воронов В. Н., Клевцов П. В. Фазовые переходы в  $\text{RbLiMoO}_4$ . *Кристаллография*. 1986;31(2): 402–404.
33. Ding Y., Hou N., Chen N., Xia Y. Phase diagrams of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$  systems. *Rare metals*. 2006;25(4): 316–320. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60060-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60060-0)
34. Бергман А. Г., Коробка Е. И. Диаграмма плавкости тройной взаимной системы из сульфатов и молибдатов лития и натрия. *Журнал неорганической химии*. 1959;4(1): 110–116.
35. Fabry J., Petricek V., Vanek P., Cisarova I. Phase transition in  $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and determination of the twinned structures of  $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}(\text{MoO}_4)_2$  at room temperature. *Acta Crystallographica Section B*. 1997;53(4): 596–603. <https://doi.org/10.1107/s0108768197002164>
36. Gulyaeva O. A., Solodovnikova Z. A., Solodovnikov S. F., Yudin V. N., Zolotova E. S., Komarov V. Yu. Subsolidus phase relations and structures of solid solutions in the systems  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ ). *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;272: 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.010>
37. Мохосоев М. В., Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г., Огурцов А. М. Двойные молибдаты натрия-рубидия. *Журнал неорганической химии*. 1990;35(8): 2126–2129. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22232925>
38. Bai C., Lei C., Pan S., Wang Y., Yang Z., Han S., Yu H., Yang Y., Zhang F. Syntheses, structures and characterizations of  $\text{Rb}_3\text{Na}(\text{MO}_4)_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) crystals. *Solid State Science*. 2014;33: 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011>
39. Zolotova E. S., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G., Basovich O. M., Korolkov I. V., Filatova I. Yu. Phase relations in the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{ZnMoO}_4$  systems, crystal structures of  $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;233: 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.008>
40. Okada K., Ossaka J. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate. *Acta Crystallographica Section B*. 1980;36(4): 919–921. <https://doi.org/10.1107/S0567740880004852>
41. Беляев И. Н., Дорошенко С. С. Исследование взаимодействия сульфатов и молибдатов лития и серебра в расплавах. *Журнал неорганической химии*. 1956;26(7): 1816–1820.
42. Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г., Басович О. М. Фазовые равновесия в системах с участием молибдатов лития, серебра (натрия), висмута. *Журнал неорганической химии*. 2005; 50(8): 1380–1382.
43. Беляев И. Н., Дорошенко А. К. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и молибдатов натрия и серебра в расплавах. *Журнал общей химии*. 1954;24: 427–432.
44. Zhou D., Li J., Pang L. X., Wang D. W., Reaney I. M. Novel water insoluble  $(\text{Na}_x\text{Ag}_{2-x})\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) microwave dielectric ceramics with spinel structure sintered at 410 degrees. *Journal of Materials Chemistry. C*. 2017;5(24): 6086–6091. <https://doi.org/10.1039/c7tc01718a>
45. Rulmont A., Tarte P., Fomakoye G., Fransolet A. M., Choisnet J. The disordered spinel  $\text{NaAgMoO}_4$  and its high-temperature, ordered orthorhombic polymorph. *Journal of Solid State Chemistry*. 1988;76(1): 18–25. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90188-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90188-0)
46. Zhou D., Pang L. X., Qi Z. M., Jin B. B., Yao X. Novel ultra-low temperature co-fired microwave dielectric ceramic at 400 degrees and its chemical compatibility with base metal. *Scientific Reports*. 2014;4(1): 5980. <https://doi.org/10.1038/srep05980>
47. Архинчеева С. И., Базарова Ж. Г., Мункуева С. Д. Твердофазное взаимодействие молибдатов (вольфраматов) таллия и серебра. *Вестник БГУ. Химия*. 2004;1: 43–47.
48. Гроссман В. Г., Базарова Ж. Г., Базаров Б. Г. Фазообразование в системах  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и

$Tl_2WO_4$ – $Ag_2WO_4$ . *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018;8(3): 142–147. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-3-142-147>

49. Кадырова Ю. М., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Басович О. М., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г. Новый двойной молибдат серебра-рубидия. *Вестник БГУ*. 2015;(3): С. 21–25.

50. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Solodovnikova Z. A., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Korolov I. V., Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures and properties of the new compounds  $K_{7-x}Ag_{1+x}(XO_4)_4$  ( $X = Mo, W$ ). *Acta Crystallographica Section C*. 2017;73(12): 1071–1077. <https://doi.org/10.1107/s2053229617015674>

51. Friese K., Madariaga G., Brezowski T.  $Tl_2MoO_4$  at 350 K. *Acta Crystallographica Section C*. 1999;55(11): 1753–1755. <https://doi.org/10.1107/S0108270199008616>

52. Sheldrick G. M. SHELX97, Release 97-2. – Göttingen, Germany: Univ. of Göttingen, 1997.

53. Rettich R., Müller-Buschbaum Hk., Zur Kristallchemie der Silber-Mangan-Oxovanadate  $Ag_2BaMnV_2O_8$  und  $(AgCa_x)Mn_2(VO_4)_2$ . *Zeitschrift für Naturforschung*. 1998;53b: 291–295. Available at: [https://zfn.mpg.de/data/Reihe\\_B/53/ZNB-1998-53b-0291.pdf](https://zfn.mpg.de/data/Reihe_B/53/ZNB-1998-53b-0291.pdf)

54. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Stefanovich S. Yu., Kotova I. Yu., Khaikina E. G., Komarov V. Yu.  $Rb_{9-x}Ag_{3+x}Sc_2(WO_4)_9$ : a new glaserite-related structure type, rubidium disorder, ionic conductivity. *Acta Crystallographica Section B*. 2020;76(1): 28–37. <https://doi.org/10.1107/S2052520619015270>

55. Fourquet J. L., Jacoboni C., de Pape R. Les pyrochlores  $A'_2X_6$ : mise en évidence de l'occupation par le cation  $A'$  de nouvelles positions cristallographiques dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . *Materials Research Bulletin*. 1973;8(4): 393–404. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90043-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90043-3)

56. Thorogood G. J., Kennedy B. J., Peterson V. K., Elcombe M. M., Kearley G. J., Hanna J. V., Luca V. Anomalous lattice parameter increase in alkali earth aluminium substituted tungsten defect pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(3): 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.014>

57. Streltsov V. A., Nordborg J., Albertsson J. Synchrotron X-ray analysis of  $RbTiOAsO_4$ . *Acta Crystallographica Section B*. 2000;56(5): 785–792. <https://doi.org/10.1107/S0108768100006285>

58. Belokoneva E. L., Knight K. S., David W. I. F., Mill B. V. Structural phase transitions in germanate analogues of  $KTiOPO_4$  investigated by high-resolution neutron powder diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997;9(19): 3833–3851. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/005>

59. Калинин В. Б., Голубев А. М. Расщепление катионных позиций в структурах кристаллов с особыми электрофизическими свойствами. *Кристаллография*. 1990;35(6): 1472–1478.

60. Астафьев А. В., Босенко А. А., Воронкова В. И., Крашенинникова М. А., Стефанович С. Ю., Яновский В. К. Диэлектрические, оптические свойства и ионная проводимость кристаллов  $TlNbWO_6$  и  $RbNbWO_6$ . *Кристаллография*. 1986;31(5): 968–973.

61. Serdtsev A. V., Suetin D. V., Solodovnikov S. F., Gulyaeva O. A., Medvedeva N. I. Electronic structure and sodium-ion diffusion in glaserite-type  $A_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$  ( $A = Cs, K$ ) studied with first-principles calculations. *Solid State Ionics*. 2020;357: 115484. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115484>

### Информация об авторах

*Спиридонова Татьяна Сергеевна*, к. х. н., н. с. 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>.

*Солодовников Сергей Фёдорович*, д. х. н., профессор, в. н. с. лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), Новосибирск, Российская Федерация; e-mail: solod@niic.nsc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8602-5388>.

*Кадырова Юлия Монировна*, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) и старший преподаватель кафедры общей и аналитической химии химического факультета Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова (БГУ), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: yliychem@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0106-8096>.

*Солодовникова Зоя Александровна*, к. х. н., н. с. лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), Новосибирск, Российская Федерация; e-mail: zoaya@niic.nsc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5335-5567>.

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

*Хайкина Елена Григорьевна*, д. х. н., профессор, г. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского

института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) и профессор кафедры неорганической и органической химии химического факультета Бурятского государственного университета имени

Доржи Банзарова (БГУ), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: egkha@mail.ru. ORCID iD: : <https://orcid.org/0000-0003-2482-9297>.

*Поступила в редакцию 20.06.2021; одобрена после рецензирования 28.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*