

Научно-исследовательский журнал «Chemical Bulletin»

<https://cb-journal.ru>

2026, Том 9, № 1 / 2026, Vol. 9, Iss. 1 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 544.013:546.776:546.831.4

DOI: 10.58224/2619-0575-2026-9-1-4

Фазообразование в тройных солевых системах Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($A = Ni, Mg, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$; $R = Zr, Hf$) и некоторые свойства тройных молибдатов $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$

^{1,2} Павлова Э.Т. *

² Цыренова Г.Д.,

³ Попова Н.Н.,

¹ Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,

² Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,

³ Лицей № 176, г. Новосибирск,

* Ответственный автор E-mail: pavlova@bsu.ru

Аннотация: в результате изучения возможности фазообразования в тройных солевых системах Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$) получены фазы состава $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$, которые отнесены к большому семейству тройных молибдатов с общей формулой $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ (M – одно, A – двухвалентный элемент, $R = Zr, Hf$) и представляют собой серию изоструктурных веществ, кристаллизующихся в тригональной сингонии (пр.гр. $R\bar{3}c$ или $R\bar{3}$) [1, 2]. Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений.

Методы. Субсолидусное строение тройных солевых систем Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ устанавливали методом «пересекающихся разрезов». В поликристаллическом виде соединения $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$) получены твердофазным синтезом при 500–530°C.

Результаты. Установлено субсолидусное строение тройных солевых систем Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mn, Pb$), Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($A = Zn, Cd, R = Zr, Hf$). В поликристаллическом виде получены фазы $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$), определены их кристаллографические и термические характеристики. Сняты и проанализированы ИК-и КР-спектры для соединений $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Ni, Co, Mg, Zn$), $Rb_5Ba_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$.

Выводы. Исследовано фазообразование в тройных солевых систем Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Ca, Pb, Sr, Ba$; $R = Zr, Hf$) и для шести из них установлено субсолидусное строение. Соединения $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ получены твердофазным синтезом при 500–530°C, отнесены к большому семейству тройных молибдатов с общей формулой $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ (M – одно, A – двухвалентный элемент, $R = Zr, Hf$) кристаллизуются в двух структурных типах [3]: молибдаты с крупными двухвалентными металлами ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) – в структурном типе $Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}$, [2]), молибдаты с двухвалентными металлами, радиус которых менее 1 \AA ($A = Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cd$) – в структурном типе $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}c$, [1]).

Ключевые слова: фазообразование, тройный молибдаты, рубидий, цезий, гафний, свойства

Для цитирования: Павлова Э.Т., Цыренова Г.Д., Попова Н.Н. Фазообразование в тройных солевых системах Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($A = Ni, Mg, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$; $R = Zr, Hf$) и некоторые свойства тройных молибдатов $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ // Chemical Bulletin. 2026. Том 9. № 1. 4. DOI: 10.58224/2619-0575-2026-9-1-4

Поступила в редакцию: 15 августа 2025 г.; Одобрена после рецензирования: 18 ноября 2025 г.; Принята к публикации: 13 января 2026 г.

Phase formation in triple salt systems $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$) and some properties of triple molybdates $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$

^{1, 2} Pavlova E.T.,

² Tsyrenova G.D.,

³ Popova N.N.,

¹ Dorzhi Banzarov Buryat State University,

² Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

³ Lyceum No. 176, Novosibirsk,

* Corresponding author E-mail: pavlova@bsu.ru

Abstract: as a result of studying the possibility of phase formation in triple salt systems $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ (A – divalent elements; $R = Zr, Hf$) phases of the composition $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$, were obtained, which are assigned to a large family of ternary molybdates with the general formula $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ (M – single valent element, A – divalent element, $R = Zr, Hf$) and represent a series of isostructural substances crystallizing in trigonal syngony (sp.gr. $R\bar{3}c$ или $R\bar{3}$) [1, 2]. Crystallographic and thermal characteristics of the synthesized compounds were determined.

Methods. The subsolidus structure of the ternary salt systems $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ was established using the “intersecting cuts” method. polycrystalline samples The powder samples compounds $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$) were obtained by solid-phase synthesis at 500–530°C.

Results. The subsolidus structure of the ternary salt systems $Rb_2MoO_4-AMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mn, Pb$), $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($A = Zn, Cd, R = Zr, Hf$) was established. The $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$) were obtained in powder form, their crystallographic and thermal characteristics were determined. IR and Raman spectra were recorded and analyzed for the compounds $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Ni, Co, Mg, Zn$), $Rb_5Ba_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$.

Conclusions. Phase formation in ternary salt systems $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Ca, Pb, Sr, Ba$; $R = Zr, Hf$) was studied and a subsolidus structure was established for six of them. Compounds $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ were obtained by solid-phase synthesis at 500–530°C and belong to a large family of ternary molybdates with the general formula $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ (M – single valent element, A – divalent element, $R = Zr, Hf$) and crystallize in two structural types: molybdates with large divalent metals ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) – in the structural type $Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ (np.zp. $R\bar{3}$, [2]), molybdates with divalent metals whose radius is less than 1 Å ($A = Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cd$) – in the structural type $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (np.zp. $R\bar{3}c$, [1]).

Keywords: phase formation, triple molybdates, rubidium, zirconium, hafnium, properties

For citation: Pavlova E.T., Tsyrenova G.D., Popova N.N. Phase formation in triple salt systems $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$) and some properties of triple molybdates $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$. Chemical Bulletin. 2026. 9 (1). 4. DOI: 10.58224/2619-0575-2026-9-1-4

The article was submitted: August 15, 2025; Approved after reviewing: November 18, 2025; Accepted for publication: January 13, 2026.

Введение

Изучение многокомпонентных оксидных и солевых систем, выявление существующих фаз, определение их структуры и свойств являются основой получения новых функциональных материалов. Сложные молибдаты, содержащие цирконий и гафний привлекают внимание в связи с широким спектром их физических свойств: пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими, люминесцентными, каталитическими, ионно- и электронно-проводящими свойствами. При этом тройные молибдатные системы, содержащие рубидий, двухвалентный элемент и цирконий или гафний изучены недостаточно полно.

Целью данной работы является исследование возможности фазообразования в тройных солевых системах $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$), получение существующих фаз в индивидуальном состоянии и всестороннее изучение их свойств.

Материалы и методы исследований

Средние молибдаты Rb_2MoO_4 , $AMoO_4$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$), $R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$) получали твердофазным синтезом из оксида молибдена (VI), оксидов металлов ($Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Ba, Pb, Zr, Hf$) и карбонатов металлов (Rb, Mg, Ca, Sr) квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.» [4-8]. Условия получения молибдатов приведены в табл. 1. Молибдаты $R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$) были получены в высокотемпературных модификациях [7-8].

Таблица 1

Условия получения средних молибдатов Rb_2MoO_4 , $AMoO_4$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$), $R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$).

Table 1

Conditions for obtaining medium molybdates Rb_2MoO_4 , $AMoO_4$ ($A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb$), $R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$).

Синтезируемые молибдаты	Температура, °С	Время, ч
Rb_2MoO_4	400-600	100
$AMoO_4$	400-700	80-100
$R(MoO_4)_2$	400-750	80

Рентгенограммы всех полученных средних молибдатов совпадают с данными ICDD PDF-2 Data Base [9]. Изучение фазовых равновесий в тройной солевой системе Rb_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ проведено с помощью метода «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области [10].

Исследование фазового состава образцов осуществлялось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS GmbH). Измерения проводились в конфигурации Брэгга–Брентано ($CuK\alpha$ -излучение, $2\theta = 5$ – 70° , шаг сканирования 0.02°).

Для установления параметров элементарных ячеек использовался метод подбора изоструктурного соединения [11]. Последующее уточнение метрических характеристик осуществлялось методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса CSD [12].

Для дифференциально-термических исследований использовались дериватографы OD-102 и OD-103 (фирма MOM). Температура контролировалась Pt-Pt/Rh термопарой с точностью до $\pm 10^\circ C$. Навески образцов (0.3–0.7 г) подвергались нагреву до $900^\circ C$ со скоростью $10^\circ C/мин$, при этом в качестве инертного эталона применялись сульфаты натрия и калия.

Сканирующая электронная микроскопия выполнялась на настольном приборе TM-3000, оборудованном энергодисперсионным анализатором фирмы Bruker. Подготовка образцов для микроскопии заключалась в нанесении тонкого слоя исследуемого материала на медную основу, съемка проводилась в режиме стока зарядов.

ИК-спектры были получены с помощью Фурье-спектрофотометра BOMEM MB-102. Измерения проводились в частотном диапазоне от 4000 до 250 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Для подготовки образцов к ИК-спектроскопии применялся метод прессования с бромидом калия в качестве инертной матрицы.

Спектры комбинационного рассеяния (спектры КР) регистрировались на спектрометре комбинационного рассеяния RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение КР-спектров осуществлялось Nd-YAG лазером с длиной волны 1064 нм . Диапазон регистрации КР-спектров составлял 3600 – 100 см^{-1} при разрешении 4 см^{-1} .

Результаты и обсуждения

Фазовые равновесия в системах Rb_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$)

Модельными объектами были выбраны тройные солевые системы Rb_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$). Исследование их фазовых соотношений показало, что цирконий и гафний ведут себя одинаково в данных системах, поэтому результаты по ним представлены совместно.

Изучение тройных солевых систем началось с проверки данных по двойным системам, ограничивающим концентрационный треугольник – системам Rb_2MoO_4 – $ZnMoO_4$, Rb_2MoO_4 – $R(MoO_4)_2$ и $ZnMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$. В системе Rb_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ обнаружены соединения $Rb_4Zn(MoO_4)_3$ и $Rb_2Zn_2(MoO_4)_3$, кристаллизующиеся в структурных типах α - $K_4Zn(MoO_4)_3$ и $K_2Zn_2(MoO_4)_3$, соответственно. Сторона Rb_2MoO_4 – $R(MoO_4)_2$ характеризуется образованием двойных молибдатов $Rb_8R(MoO_4)_6$ и $Rb_2R(MoO_4)_3$ с инконгруэнтным типом плавления. В ходе исследования системы $ZnMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ не было выявлено образования каких-либо фаз. Полученные нами результаты для данных двойных солевых систем полностью согласуются с данными, представленными в работах [13-17].

Результаты исследования субсолидусного строения тройных систем $Rb_2MoO_4-ZnMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$) при 530 °С представлены на рис. 1а.

В цинковых системах выявлено существование соединений состава 5:1:3 (S_3), что согласуется с данными [18] по системе $Rb_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$, а также соединений следующих составов – 1:1:1 (S_1) и 1:1:2 (S_2).

Соединение S_1 получено при детальном изучении разреза $ZnMoO_4-Rb_2R(MoO_4)_3$ (навески брались через 1 мол.%). На рентгенограммах образцов со стехиометрией 1:2:1 и 3:4:3 определены рефлексы, принадлежащие $ZnMoO_4$ и новому соединению S_1 ; на пересечении разрезов $ZnMoO_4-Rb_2R(MoO_4)_3$ и $Rb_4Zn(MoO_4)_3-R(MoO_4)_2$ ($a:b:c = 2:1:2$) обнаружены рефлексы, характерные для $Rb_2R(MoO_4)_3$ и S_1 ; а на дифрактограмме образца состава 1:1:1 не наблюдались какие-либо рефлексы двойных и средних молибдатов, вследствие чего удалось установить существование тройного молибдата состава $Rb_2ZnR(MoO_4)_4$ (S_1) и разрез $ZnMoO_4-Rb_2R(MoO_4)_3$ отнести к квазибинарному типу.

Изучение системы $Rb_2MoO_4-ZnMoO_4-Rb_2R(MoO_4)_3$ выявило квазибинарность разрезов $Rb_4Zn(MoO_4)_3-Rb_8R(MoO_4)_6$, $Rb_4Zn(MoO_4)_3-S_3$, $S_3-Rb_8R(MoO_4)_6$, $S_3-Rb_2R(MoO_4)_3$, $Rb_2Zn_2(MoO_4)_3-S_3$, S_3-S_1 , $ZnMoO_4-S_3$.

В другой системе $Rb_2R(MoO_4)_3-ZnMoO_4-R(MoO_4)_2$ обнаружено существование фазы состава 1:1:2 (S_2), и выявлены квазибинарные разрезы: S_1-S_2 , $S_2-Rb_2R(MoO_4)_3$, $S_2-R(MoO_4)_2$, $ZnMoO_4-S_2$.

Таким образом, тройные солевые системы $Rb_2MoO_4-ZnMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$) характеризуются 13 квазибинарными разрезами, разбивающих её на 11 вторичных треугольников.

Система $Rb_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$

Двойные солевые системы, ограничивающие концентрационный треугольник $Rb_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$, характеризуется образованием соединений: в системе $MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ образуется соединение $MnZr(MoO_4)_3$, в системе $Rb_2MoO_4-MnMoO_4$ образуется два молибдата – $Rb_4Mn(MoO_4)_3$ и $Rb_2Mn_2(MoO_4)_3$ и в системе $Rb_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$ – молибдаты $Rb_8Zr(MoO_4)_6$ и $Rb_2Zr(MoO_4)_3$ [13, 14, 18].

При исследовании тройной солевой системы $Rb_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ подтвердилось образование соединения состава 5:1:3 уточнены составы 3:4:3 и 2:1:6 [18]. На рис. 1б представлена субсолидусная область системы при 530°С: внутри концентрационного треугольника образуются соединения составов 5:1:3 (S_3), 1:1:1 (S_1) и 1:1:2 (S_2). Разрезы $Rb_4Mn(MoO_4)_3-Rb_8Zr(MoO_4)_6$, $Rb_2Mn_2(MoO_4)_3-Rb_8Zr(MoO_4)_6$, $S_3-Rb_8Zr(MoO_4)_6$, $S_3-Rb_2Mn_2(MoO_4)_3$, $S_3-Rb_2Zr(MoO_4)_3$, S_3-S_1 , $Rb_2Mn_2(MoO_4)_3-S_1$, $MnMoO_4-S_1$, $Rb_2Zr(MoO_4)_3-S_1$, S_2-S_1 , $S_2-Rb_2Zr(MoO_4)_3$, $S_2-Zr(MoO_4)_2$, $S_2-MnZr(MoO_4)_3$, $S_3-MnMoO_4$ являются квазибинарными и разбиваются систему на 12 вторичных треугольников.

Системы $Rb_2MoO_4-CdMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$)

Ограничивающие стороны $Rb_2MoO_4-CdMoO_4$ и $Rb_2MoO_4-R(MoO_4)_2$ в треугольнике $Rb_2MoO_4-CdMoO_4-R(MoO_4)_2$ ($R = Zr, Hf$) охарактеризуются существованием двойных молибдатов $Rb_4Cd(MoO_4)_3$, $Rb_2Cd_2(MoO_4)_3$ и $Rb_8R(MoO_4)_6$, $Rb_2R(MoO_4)_3$ [18, 19], соответственно. Двойная солевая система $CdMoO_4-R(MoO_4)_2$ имеет эвтектический характер. В данных тройных солевых системах обнаружены только два тройных молибдата составов 5:1:3 (S_3) и 1:1:2 (S_2) (рис. 1 в), что заметно отличает системы с кадмием от подобных солевых систем с цинком: $Rb_2MoO_4-ZnMoO_4-R(MoO_4)_2$. При различных температурах и концентрациях разрез $CdMoO_4-Rb_2R(MoO_4)_3$ остается квазибинарным, не приводя к образованию соединения 1:1:1 (S_1) и разбивает концентрационный треугольник $Rb_2MoO_4-CdMoO_4-R(MoO_4)_2$ на два частных треугольника $Rb_2MoO_4-CdMoO_4-Rb_2R(MoO_4)_3$ и $Rb_2R(MoO_4)_3-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$. В первом из них квазибинарными разрезами являются $Rb_4Cd(MoO_4)_3-Rb_8R(MoO_4)_6$, $Rb_2Cd_2(MoO_4)_3-Rb_8R(MoO_4)_6$, $Rb_2Cd_2(MoO_4)_3-S_3$, $S_3-Rb_8R(MoO_4)_6$, $S_3-Rb_2R(MoO_4)_3$, $S_3-CdMoO_4$. Во втором треугольнике $Rb_2R(MoO_4)_3-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ к триангулирующим сечениям относятся $S_2-Rb_2R(MoO_4)_3$, $S_2-R(MoO_4)_2$, $CdMoO_4-S_2$.

Система $Rb_2MoO_4-PbMoO_4-Zr(MoO_4)_2$

Фазовые соотношения в тройной системе $Rb_2MoO_4-PbMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ при 530°С выглядят иначе (рис. 1г). Причина заключается в том, что в двойной системе $Rb_2MoO_4-PbMoO_4$ образуется только $Rb_2Pb(MoO_4)_3$ [12] и разрез между фазами S_3 и S_2 стабилен, что не характерно для большинства тройных молибдатных систем с участием одно-, двухвалентных элементов и циркония или гафния.

Тройная система $Rb_2MoO_4-PbMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ разбивается на восемь вторичных треугольников 9-ью квазибинарными разрезами: $Rb_2Pb(MoO_4)_3-Rb_8Zr(MoO_4)_6$, $Rb_2Zr(MoO_4)_3-S_3$, $Rb_2Pb(MoO_4)_3-S_3$, $PbMoO_4-S_3$, $Rb_8Zr(MoO_4)_6-S_3$, S_3-S_2 , $Rb_2Zr(MoO_4)_3-S_2$, $Zr(MoO_4)_2-S_2$, $PbMoO_4-S_2$.

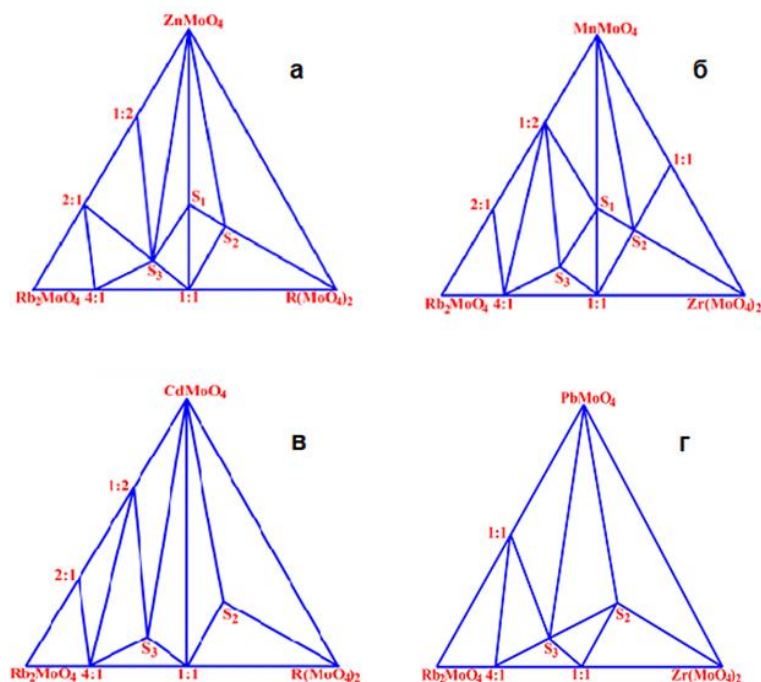


Рис. 1. Фазовые равновесия в системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Zr, Hf}$) (а), $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (б), $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Zr, Hf}$) (в), $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-PbMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (г) при 530 °С.
Fig. 1. Phase equilibria in the systems $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Zr, Hf}$) (а), $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (б), $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Zr, Hf}$) (в), $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-PbMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (г) at 530 °С.

Исследование субсолидусного строения тройных молибдатных систем, включающих рубидий, двухвалентный элемент (Zn, Mn, Pb), цирконий или гафний, выявило прямую зависимость характера фазовых равновесий от ионного радиуса двухвалентного катиона.

Так, анализ фазовых диаграмм систем $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (рис. 1 а, б) выявил ряд существенных различий: в системе, содержащей молибдат марганца, наблюдается образование фазы $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$, тогда как в системе с молибдатом цинка подобная фаза отсутствует. Вторым отличием является то, что разрезы $\text{Rb}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Rb}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-S}_2$ стабильны.

Синтез $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$

Соединения $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb}$; $R = \text{Zr, Hf}$) получены в поликристаллическом виде по методике твердофазного синтеза из средних молибдатов при нагревании до 500–530 °С. Соединения $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ образуются через стадию формирования двойных молибдатов составов $\text{Rb}_2\text{A}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Rb}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Rb}_8\text{R}(\text{MoO}_4)_6$.

Полученные молибдаты $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ представляют собой мелкодисперсные кристаллические порошки (рис. 2). При 25 °С они способны растворяться в концентрированных и разбавленных (1:1) растворах азотной и соляной кислот. В разбавленной серной кислоте растворение тройных молибдатов происходит только при нагревании. В воде и в обычных органических растворителях (этиловый спирт, толуол, ацетон, четыреххлористый углерод) соединения не растворяются.

Дифференциально-термический анализ соединений $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ показал, что плавятся они инконгруэнтно и полиморфизмом не обладают.

Соединения $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ кристаллизуются в двух структурных типах (СТ): к первому СТ – $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) [1] относятся соединения $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$, обладающие радиусом двухвалентного металла меньше 1 Å ($A = \text{Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd}$; $R = \text{Zr, Hf}$), ко второму СТ – $\text{Tl}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$) [2] относятся молибдаты $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Zr, Hf}$) с кальцием, стронцием, барием и свинцом. Кристаллическое строение $\text{Rb}_5\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ уточнено методом Ритвельда и приведено в работе [20].

С использованием рентгеноструктурных данных $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ [1] и $Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ [2] были проиндцированы порошкограммы молибдатов $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$, кристаллографические и термические характеристики представлены в работе [21]. При неизменном катионе A^{2+} при замене циркония на гафний наблюдается небольшое уменьшение объёма элементарной ячейки. Если же увеличивается радиус двухвалентного металла, то это может привести как к снижению, так и росту параметров и объёма элементарной ячейки. Связано это с тем, что рассматриваемые двухвалентные металлы принадлежат к разным семействам элементов (s-, p- и d-элементы), имеющим свои природные особенности.

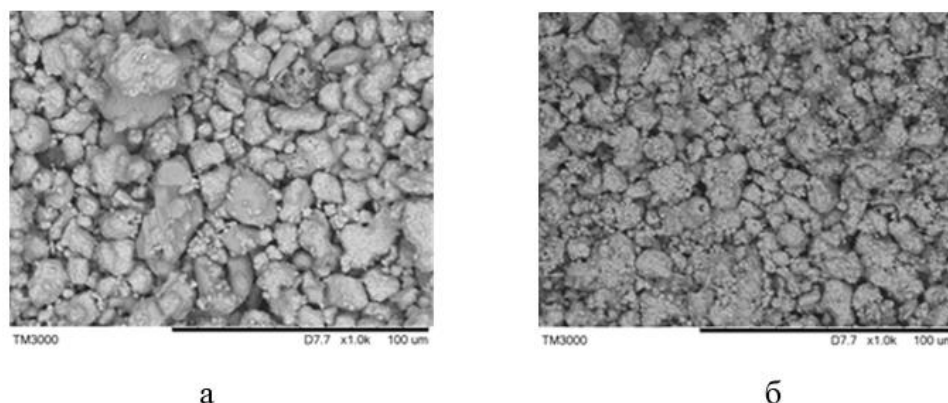


Рис. 2. СЭМ изображение гранул тройных молибдата $Rb_5Ba_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ (а) и $Rb_5Ni_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (б).
Fig. 2. SEM image of granules of ternary molybdate $Rb_5Ba_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ (a) and $Rb_5Ni_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (b)

Колебательные спектры $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Co, Ni, Zn$)

Как указано выше, соединения $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ с магнием, кобальтом, никелем и цинком, кристаллизуются в структурном типе $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр. гр. $R3c$, $Z = 6$), кристаллическая структуры которого содержит дискретные координационные MoO_4 -тетраэдры и $(A, R)O_6$ -октаэдры.

Частоты колебаний молибден-кислородных полиэдров для соединений $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Co, Ni, Zn$) приведены в Таблице 2.

В высокочастотном диапазоне $951-719\text{ см}^{-1}$ фиксируются интенсивные полосы как в спектрах комбинационного рассеяния, так и инфракрасного поглощения, которые обусловлены валентными колебаниями MoO_4 -тетраэдров. Деформационные моды тетраэдров проявляются при более низких частотах: в интервале $380-305\text{ см}^{-1}$. Колебания, связанные с движением катионов, локализованы в области $266-119\text{ см}^{-1}$. Обращает на себя внимание наличие полосы при 326 см^{-1} , которая наблюдается одновременно в КР- и ИК-спектрах. Такое совпадение указывает на отсутствие центра инверсии в кристаллической структуре исследованных соединений. На рис. 3 представлены колебательные спектры соединения $Rb_5Zn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$.

Таблица 2

Частоты колебаний молибден-кислородного полиэдра тройных молибдатов $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Co, Ni, Zn$) в области ИК поглощения и КР, см^{-1} .

Table 2

Vibration frequencies of the molybdenum-oxygen polyhedron of ternary molybdates $Rb_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Co, Ni, Zn$) in the IR absorption and Raman regions, см^{-1} .

Mg^{2+}		Co^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
ИКС	КРС	ИКС	КРС	ИКС	КРС	ИКС	КРС
949		949		949		951	
	941		941		941		941
	929		927		927		929
928		926		926		928	
914		914		914		914	
	906		902		904		906
901		901		901		901	
879		878		878		879	
	877		877		875		877

Продолжение таблицы 2
Continuation of Table 2

854	841	845		845		847	
	819		821		831		827
810		806		810		810	
729		729		731		731	
	719		719		719		719
465		463		469		467	
	420		420		420		420
378		380		380		380	
359		361		361		361	
	357		359		359		359
349		343		347		343	
326	326	326	326	326	326	326	326
309		311		311		311	
	305		305		306		305
258		268		270		266	
	249		249		251		247
	220		214		218		
	187		189		189		189
	121		121		121		121

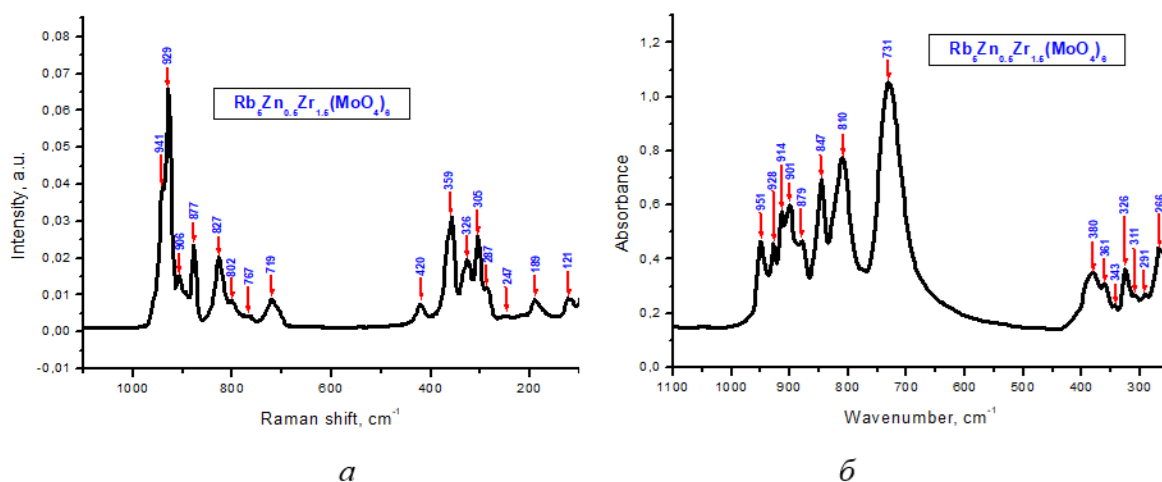


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния (а) и инфракрасного поглощения (б) соединения $\text{Rb}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.

Fig. 3. Raman (a) and infrared absorption (b) spectra of the compound $\text{Rb}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.

Колебательные спектры $\text{Rb}_5\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$

Колебательные спектры соединения $\text{Rb}_5\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ в областях КР и ИК приведены на рис. 4. В интервале $958\text{--}712\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР и ИК поглощения исследуемого соединения фиксируются интенсивные пики, обусловленные полностью симметричными (ν_1) и валентными (ν_3) колебаниями MoO_4 -тетраэдров. Деформационные моды (ν_4) этих групп проявляются в диапазоне $431\text{--}309\text{ см}^{-1}$. Сигналы в области $299\text{--}258\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям катионной подрешетки. Отсутствие корреляции между полосами в ИК- и КР-спектрах свидетельствует о centrosymmetry кристаллической структуры. В низкочастотной области спектра спонтанного комбинационного рассеяния три полосы при 212 , 172 и 123 см^{-1} идентифицируются как либрационные и трансляционные моды MoO_4 -групп.

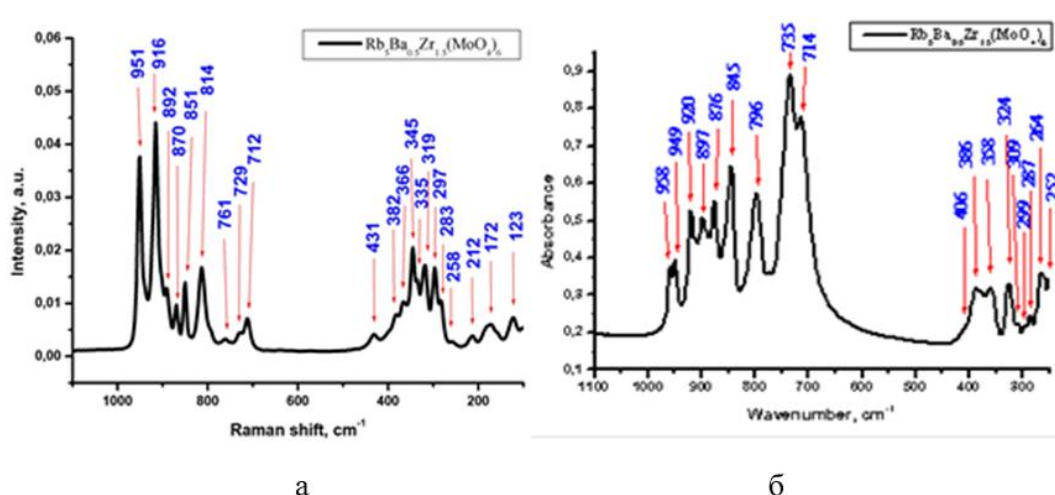


Рис. 4. Спектры КР (а) и ИК поглощения (б) $\text{Rb}_5\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.
Fig. 4. Raman (a) and IR absorption (b) spectra $\text{Rb}_5\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.

Выводы

Исследовано фазообразование в тройных солевых системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--A}\text{MoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Ca, Pb, Sr, Ba}$; $R = \text{Zr, Hf}$) методом «пересекающихся разрезов», для шести из них установлено субсолидусное строение.

Тройные молибдаты $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Ca, Pb, Sr, Ba}$; $R = \text{Zr, Hf}$) кристаллизуются в структурном типе $\text{Tl}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}$, [2]). В случае других двухвалентных металлов, протипом выступает $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R3c$, [1]) (рис. 5).

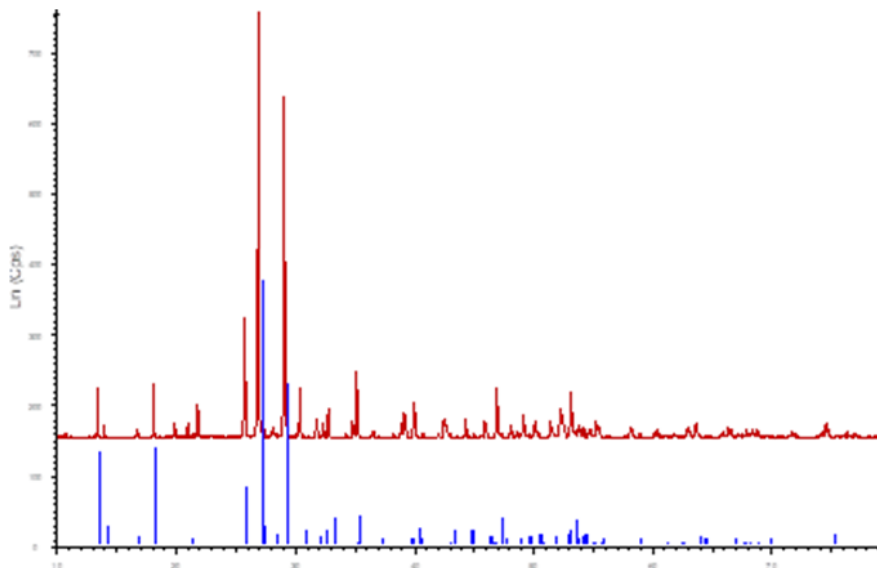


Рис. 5. Рентгенограмма $\text{Rb}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ и штрих-рентгенограмма $\text{K}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of $\text{Rb}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ and line X-ray diffraction pattern of $\text{K}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.

Различия в кристаллическом строении соединений $\text{Tl}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}$, [2]) и $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. $R3c$, [1]) обусловлены двумя факторами: характером заселения кристаллографических позиций двух- и четырёхвалентными катионами, а также изменением пространственной группы при увеличении ионного радиуса металла А. Как представлено в табл. 3, атомы двух- и четырёхвалентных металлов статистически распределяются по двум независимым позициям М(1) и М(2). При этом степень заполнения этих позиций варьируется в зависимости от размерных характеристик и химической природы двух- и четырёхвалентного металла.

Таблица 3

Заселенность позиций M(1) и M(2) в структурах некоторых тройных молибдатов $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$.

Table 3

Occupancy of the M(1) and M(2) positions in the structures of some triple molybdates $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$.

Формула соединения	Позиция M(1)	Позиция M(2)	Лит-ра
$K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	0.610 Zr + 0.39 Mg	0.890Zr + 0.110 Mg	[1]
$K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	0.5 Zr + 0.5 Mn	1.0 Zr	[22]
$Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	0.7 Zr + 0.3 Mg	0.8 Zr + 0.2 Mg	[23]
$Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	1.0 Pb	1.0 Hf	[2]
$Rb_5Cu_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	0.6 Zr + 0.4 Cu	0.8 Zr + 0.2 Cu	[20] наши данные
$Rb_5Co_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	0.85 Hf + 0.15 Co	0.66 Hf + 0.34 Co	[3] наши данные

Наличие протяженных каналов в кристаллической структуре соединений, изоструктурных $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ и $Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, обеспечивает благоприятные условия для миграции катионов одновалентных металлов, что, в свою очередь, обуславливает наблюдаемую в этих материалах смешанную ионно-электронную проводимость.

Финансирование

Данная работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (FWSU-2026-0007) и при частичной финансовой поддержке гранта Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова (проект № 24-06-01)

Список источников

1. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. Синтез тройных молибдатов калия, магния, циркония и кристаллическая структура $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ // Журн. структ. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11 – 15.
2. Bazarov B.G., Sarapulova A.E., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., Bazarova Z.G. Synthesis Structure and Vibration Spectra of the Triple Molybdates $Tl_5A_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, A = Ca, Sr, Ba, Pb // J. Alloys Compd. 2008. № 448 (1-2). P. 325 – 330.
3. Aksenov S.M., Pavlova E.T., Popova N.N., Tsyrenova G.D., Lazoryak B.I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_xB_yC_z(MoO_4)_n$ with the heteropolyhedral open MT-frameworks: Synthesis, crystal structure of $Rb_5\{Hf_{1.5}Co_{0.5}(MoO_4)_6\}$, and comparative crystal chemistry // Solid State Science. 2024. № 151. 107525.
4. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 256 с.
5. Жуковский В.М. Статика и динамика процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных элементов: автореф. дис. ... докт. хим. Наук. Свердловск, 1974. 41 с.
6. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена / Отв. ред. Ю.А. Буслаев. М.: Наука, 1974. 232 с.
7. Сережкин В.Н., Ефремов В.А., Трунов В.К. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации молибдата циркония $\alpha-Zr(MoO_4)_2$ // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. № 11. С. 2695 – 2699.
8. Mukherjee G.D., Karandikar A.S., Vijayakumar V., Godwal B.K., Achary S.N., Tyagi A.K., Lausi A., Bussetto E. Amorphization and structural evolution of $\alpha-HfMo_2O_8$ and its high density polymorph $\beta-HfMo_2O_8$ at high pressures // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 35 – 40.
9. ICDD PDF-2 Data Base.
10. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Metallurgy, 1978. 296 с.
11. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
12. Aksel'rud L.G., Gryn' Yu.N., Pecharsky V.K. et.al. // Collected Abstracts of XIIth European Crystallographic Meeting. Moscow, USSR, 1989. Vol. 3. P. 155.
13. Солодовников С.Ф. Особенности фазообразования и кристаллохимии двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и двухвалентных металлов и сопутствующих им фаз: дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии, 2000. 324 с.

14. Цыренова Г.Д. Взаимодействие молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных элементов: дис. ... канд. хим. наук / БНЦ ИЕН СО АН СССР, Улан-Удэ, 1989. 173 с.
15. Клевцов П.В., Ким В.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. Солодовников С.Ф. Двойные молибдаты $Rb_2Me_2(MoO_4)_3$ и кристаллическая структура $Rb_2Ni_2(MoO_4)_3$ // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 1. С. 57 – 62.
16. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А. Новый структурный тип в серии $A_2^+Me_2^{2+}(MoO_4)_3$: $Rb_2Cu_2(MoO_4)_3$ // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38. № 5. С. 914 – 921.
17. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. Химии, 1986. 25 с.
18. Иванова М.Н., Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия в системах $Rb_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ (A – двухвалентные элементы) // Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1743 – 1745.
19. Цыренова Г.Д., Гыпылова С.С., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С. Фазовые диаграммы систем $M_2MoO_4 - CdMoO_4$ // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 12. С. 2057 – 2063.
20. Цыренова Г.Д., Павлова Н.Н., Баринов Н.Н., Павлова Э.Т. Синтез и свойства новых соединений $Rb_5(Cu_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ и $Rb_5(Cu_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$ // Вестник Бурятского государственного университета. 2011. № 3. С. 18 – 23.
21. Павлова Н.Н. Фазообразование, синтез, строение и свойства новых соединений в системах $AMoO_4 - R(MoO_4)_2$ и $M_2MoO_4 - AMoO_4 - R(MoO_4)_2$ ($M = Rb, Cs$; A – двухвалентный металл; $R = Zr, Hf$): дис. ... канд. хим. наук / БИП СО РАН, Улан-Удэ, 2011. 180 с.
22. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Клевцов П.В. Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ // Журн. структ. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 895 – 899.
23. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г. Синтез и свойства сложнооксидных соединений $M_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($M = K, Tl$) // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1453 – 1456.

References

1. Klevtsova R.F., Bazarova Zh.G., Glinskaya L.A., et al. Synthesis of Triple Molybdates of Potassium, Magnesium, and Zirconium and the Crystal Structure of $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. Russ. Struct. Chemistry. 1994. Vol. 35. No. 3. P. 11 – 15.
2. Bazarov B.G., Sarapulova A.E., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., Bazarova Z.G. Synthesis Structure and Vibration Spectra of the Triple Molybdates $Tl_5A_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, $A = Ca, Sr, Ba, Pb$. J. Alloys Compd. 2008. No. 448 (1–2). P. 325 – 330.
3. Aksenov S.M., Pavlova E.T., Popova N.N., Tsyrenova G.D., Lazoryak B.I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_xB_yC_z(MoO_4)_n$ with the heteropolyhedral open MT-frameworks: Synthesis, crystal structure of $Rb_5\{Hf_{1.5}Co_{0.5}(MoO_4)_6\}$, and comparative crystal chemistry. Solid State Science. 2024. No. 151. 107525.
4. Tretyakov Yu.D., Lepis H. Chemistry and technology of solid-phase materials. Moscow: Moscow State University Press, 1985. 256 p.
5. Zhukovsky V.M. Statics and Dynamics of Solid-Phase Synthesis Processes of Divalent Element Molybdates: Abstract of Cand. Sci. (Chem.). Sverdlovsk, 1974. 41 p.
6. Porai-Koshits M.A., Atovmian L.O. Crystal Chemistry and Stereochemistry of Molybdenum Coordination Compounds. Ed. Yu.A. Buslaev. Moscow: Nauka, 1974. 232 p.
7. Serezhkin V.N., Efremov V.A., Trunov V.K. Crystal Structure of High-Temperature Modification of Zirconium Molybdate $\alpha-Zr(MoO_4)_2$. Russ. Inorg. Chemistry. 1987. Vol. 32. No. 11. Pp. 2695–2699.
8. Mukherjee G.D., Karandikar A.S., Vijayakumar V., Godwal B.K., Achary S.N., Tyagi A.K., Lausi A., Bussetto E. Amorphization and structural evolution of $\alpha-HfMo_2O_8$ and its high density polymorph $\beta-HfMo_2O_8$ at high pressures. / J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 35 – 40.
9. ICDD PDF-2 Data Base.
10. Zakharov A.M. State diagrams of binary and ternary systems. Moscow: Metallurgy, 1978. 296 p.
11. Kovba L.M. X-ray Diffraction in Inorganic Chemistry: A Textbook. Moscow: Moscow State University Press, 1991, 256 p.
12. Aksel'rud L.G., Gryn' Yu.N., Pecharsky V.K. et al. Collected Abstracts of the XIIth European Crystallographic Meeting. Moscow, USSR, 1989. Vol. 3. P. 155.

13. Solodovnikov S.F. Peculiarities of Phase Formation and Crystal Chemistry of Double Molybdates and Tungstates of Alkali and Divalent Metals and Associated Phases: Diss. ... Doctor of Chemical Sciences. Novosibirsk: Institute of Inorganic Chemistry, 2000. 324 p.
14. Tsyrenova G.D. Interaction of Rubidium and Cesium Molybdates with Molybdates of Divalent Elements: Diss. ... Cand. Chem. Sciences. BNC INE SB RAS USSR, Ulan-Ude, 1989. 173 p.
15. Klevtsov P.V., Kim V.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A. Solodovnikov S.F. Double molybdates $Rb_2Me_2(MoO_4)_3$ and the crystal structure of $Rb_2Ni_2(MoO_4)_3$. Crystallography. 1988. Vol. 33. No. 1. P. 57 – 62.
16. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A. New structural type in the series $A_2+Me_{22}+(MoO_4)_3$: $Rb_2Cu_2(MoO_4)_3$. Russ. Struct. Chemistry. 1997. Vol. 38. No. 5. P. 914 – 921.
17. Zolotova E.S. Synthesis and physicochemical properties of double molybdates of alkali and tetravalent elements: Abstract of Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. Novosibirsk: In-t inorgan. Chemistry, 1986. 25 p.
18. Ivanova M.N., Tsyrenova G.D., Bazarova Zh.G. Phase equilibria in the systems $Rb_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ (A – divalent elements). Russ. Inorg. Chemistry. 1993. Vol. 38. No. 10. P. 1743 – 1745.
19. Tsyrenova G.D., Gypylova S.S., Solodovnikov S.F., Zolotova E.S. Phase diagrams of the $M_2MoO_4 - CdMoO_4$ systems. Russ. J. Inorganic Chemistry. 2000. Vol. 45. No. 12. P. 2057 – 2063.
20. Tsyrenova G.D., Pavlova N.N., Barinov N.N., Pavlova E.T. Synthesis and properties of new compounds $Rb_5(Cu_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ and $Rb_5(Cu_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$. Bulletin of the Buryat State University. 2011. No. 3. P. 18 – 23.
21. Pavlova N.N. Phase formation, synthesis, structure and properties of new compounds in the systems $AMoO_4 - R(MoO_4)_2$ and $M_2MoO_4 - AMoO_4 - R(MoO_4)_2$ (M = Rb, Cs; A – divalent metal; R = Zr, Hf): Cand. Sci. (Chem.) Diss. BIP SB RAS, Ulan-Ude, 2011. 180 p.
22. Klevtsova R. F., Bazarova Zh. G., Glinskaya L. A., Bazarov B. G., Fedorov K. N., Klevtsov P. V. Crystal structure study of ternary molybdate $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. Russ. Struct. Chemistry. 1995. Vol. 36. No. 5. P. 895 – 899.
23. Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Bazarova Zh.G. Synthesis and properties of complex oxide compounds $M_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (M = K, Tl). J. Inorg. Chemistry. 2000. Vol. 45. No. 9. P. 1453 – 1456.

Информация об авторах

Павлова Э. Т., кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7468-4391>, Институт естественных наук, Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, 670000, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, д. 24а, pavlova@bsu.ru

Цыренова Г.Д., кандидат химических наук, доцент, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0007-1592-0706>, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, gtsyrg@mail.ru

Попова Н.Н., кандидат химических наук, заместитель директора по научно-методической работе, Лицей № 176 г. Новосибирск, 630073, г. Новосибирск, ул. Новогодняя, д. 20/2, nnastyarav@mail.ru

© Павлова Э.Т., Цыренова Г.Д., Попова Н.Н., 2026

Information about the authors

Pavlova E.T., Candidate of Chemical Sciences (PhD), Associate Professor, Head of Department, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7468-4391>, Institute of Natural Sciences, Dorzhi Banzarov Buryat State University, 24a Smolina St., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, 670000, pavlova@bsu.ru

Tsyrenova G.D., Candidate of Chemical Sciences (PhD), Associate Professor, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0007-1592-0706>, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 24a Smolina St., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, 670047, Sakhyanova St., 6, gtsyr@mail.ru

Popova N.N., Candidate of Chemical Sciences (PhD), Deputy Director for Scientific and Methodological Work, Lyceum No. 176, Novosibirsk, Novogodnyaya St., 20/2, Novosibirsk, 630073, nnastyapav@mail.ru

© Pavlova E.T., Tsyrenova G.D., Popova N.N., 2026