

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.0153+546,776' 36'65',83

<http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-2-19-28>

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$
(R = Al, Cr, Fe, Bi, La–Lu)**

© Ж.Г. Базарова*, Ю.Л. Тушинова*, Б.Г. Базаров*, Б.Э. Оюн**, Ж.Д. Ангархаев**

*Байкальский институт природопользования СО РАН,

670047, Российская Федерация, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

**Бурятский государственный университет,

670000, Российская Федерация, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24.

Методами рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии проведены систематические исследования фазообразования в тройных солевых системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R–трехвалентные элементы). В системах установлено образование новых тройных молибдатов составов $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe, Bi) (S_1), $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (R = Al, Fe, Cr) (S_2), $\text{Cs}_2\text{RBiHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (S_3). С учетом образования новых тройных молибдатов и особенностей фазообразования в ограничивающих системах проведена триангуляция систем в субсолидусной области. Определены термические и электрофизические свойства синтезированных соединений. Тройные молибдаты $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe) изоструктурны соединению $\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$ (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 2), изоформульный висмутовый аналог кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6). Структурным аналогом $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe) является $\text{Cs}(\text{FeZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6). Методом автоиндексирования с помощью пакета программ TOPAS 4.2 проведено индексирование дифрактограмм и определение кристаллографических характеристик новых молибдатов лантаноидного ряда $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (R = Al, Cr, Fe, Bi, La–Lu).

Ключевые слова: двойные и тройные молибдаты, лантаноиды, цезий, фазовые равновесия, алюминий, хром, железо.

Формат цитирования: Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Оюн Б.Э., Ангархаев Ж.Д. Фазовые равновесия в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R=Al, Cr, Fe, Bi, La-Lu) // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N 2. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-19-28

**PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEMS $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$
(R = Al, Cr, Fe, Bi, La–Lu)**

© J.G. Bazarova*, Yu.L. Tushinova*, B.G. Bazarov*, B.E. Oyun**, J.D. Angarhayev**

*Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
6, Sakh'yanovoi St., Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russian Federation

**Buryat State University,

24, Smolina St., Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russian Federation

X-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods are used to systematically study phase formation in the ternary salt systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R-trivalent elements). In systems, the formation of new triple molybdates of the compositions $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe, Bi) (S_1), $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (R = Al, Fe, Cr) (S_2), $\text{Cs}_2\text{RBiHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (S_3) was detected. Taking into account the formation of new triple molybdates and the peculiarities of phase formation in facet systems, systems were triangulated in the subsolidus region. The thermal and electrophysical properties of synthesized compounds are determined. The triple molybdates $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe) are isostructural to the compound $\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$ (hexagonal symmetry, sp. gr. $R\bar{3}c$, Z = 2), the isoformed bismuth analogue crystallizes in the trigonal system (Pr. $R\bar{3}c$, Z = 6). The structural analog of $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe) is $\text{Cs}(\text{FeZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (trigonal system, sp. gr. $R\bar{3}c$, Z = 6). The identification of diffractograms and the determination of the crystallographic characteristics of the new molybdates of the lanthanide series $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (R = Al, Cr, Fe, Bi, La–Lu) were carried out using the autoindication method with the TOPAS 4.2 software package.

Keywords: double and triple molybdates, lanthanides, cesium, phase equilibria, aluminum, chromium, iron

For citation. Bazarova J.G., Tushinova Yu.L., Bazarov B.G., Oyun B.E., Angarhayev J.D. Phase equilibrium in the systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Al, Cr, Fe, Bi, La--Lu}$). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2018. vol. 8, no 2, pp. 19-28. (in Russian) DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-19-28

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в материаловедении определяется в значительной степени созданием перспективных материалов. Круг перспективных функциональных материалов можно расширить исследованиями сложных оксидных и солевых систем, в частности, молибдатных и вольфраматных.

В связи с поиском новых материалов, используемых в качестве твердотельных электролитов для оксидных топливных элементов и матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов и люминофоров объектами интенсивных исследований являются сложные кислородные соединения, содержащие элементы IV B подгруппы [1–16].

Цель работы – исследование взаимодействия молибдатов цезия- трех- и четырехвалентных (Hf) металлов, построение фазовых равновесий сложных систем в субсолидусной области, где в качестве трехвалентных металлов выступают Al, Cr, Fe и $\text{Ln}=\text{La--Lu}$ и уточнение фазообразования в двойных солевых системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использованы Cs_2MoO_4 (ч.), MoO_3 (х.ч.), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), HfO_2 (ч.), Ln_2O_3 – основного вещества не менее 99,9%.

Средние молибдаты лантаноидов $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ и молибдат гафния $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ получены методом твердофазных реакций ступенчатым отжигом в интервале температур 350–750 °C в течение 80–100 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор).

Твердофазное взаимодействие компонентов тройных систем изучено методом «пересекающихся разрезов». Отжиг образцов производили ступенчато в интервале температур 350–600 °C с многократным промежуточным перетиранием в течение 300–400 ч до достижения равновесия. Равновесие считалось достигнутым в случаях стабильности фазового состава образцов после нескольких последовательных отжигов.

Термический анализ проведен на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter) (Pt-тигель, скорость нагрева 10 град/мин в токе аргона).

Исследования температурно-частотных зависимостей коэффициента диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$, диэлектрической проницаемости

ϵ и удельного сопротивления ρ выполнены с помощью RLC – измерителя МТ-4090 и Е-20 при амплитуде измерительного напряжения 1В в области температур $T=300\text{--}880$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Двойные системы, являющиеся ограничиваемыми сторонами концентрационных треугольников исследуемых систем, изучены. В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуются соединения $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2$ (1:1) и $\text{Cs}_3\text{Ln}(\text{MoO}_4)_3$ (3:1). Аналогичные системы с участием других рассмотренных лантаноидов характеризуются образованием одного соединения $\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$ [7, 8].

В бинарных системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ образуются двойные молибдаты: $\text{CsHf}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ [9, 10].

Нами в результате систематического изучения молибдатных систем $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ показано образование соединений трех формульных составов:

$\text{Ln}_2(\text{Zr})_3(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{Ln}=\text{La--Tb}$), $\text{Ln}_2(\text{Zr})_2(\text{MoO}_4)_7$ ($\text{Ln}=\text{Sm--Ho}$), $\text{Ln}_2(\text{Zr})(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{Ln}=\text{Tb--Lu}$) [11–13]. Исследования взаимодействия молибдатов лантаноида и гафния показало образование также трёх соединений с аналогичными составами, изоструктурных их циркониевым аналогам и тем самым были подтверждены данные работы [16].

Для определения субсолидусного строения тройных молибдатных систем нами были проведены все возможные разрезы в исследуемых системах и выбраны из всего количества полученных точек пересечения те, анализ фазовых составов которых после отжига, по нашему предположению, позволит судить о характере всех разрезов. Кроме того, по аналогии с литературными данными рассмотрены образцы с молярным соотношением исходных компонентов 5:1:2, 2:1:4 и 1:1:1.

Во всех исследуемых системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$, ($\text{Ln}=\text{La--Lu}$) кроме системы с $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, установлено образование новых тройных молибдатов состава $\text{Cs}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$. Сравнительный анализ дифрактограмм позволяет сделать заключение об изоструктурности полученных молибдатов. На рис. 1 приведена дифрактограмма цезий-европий-гафниевого молибдата.

Описание профиля одного из синтезированных молибдатов $\text{Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ в программе Toraz 4,2 Brucker AXS показало соответствие с тригональной сингонией с пространственной группой $R=\bar{3}$, $Z=6$. Анализировалось соответствие между измеренной и вычисленной рентгенограммами (рис. 2).

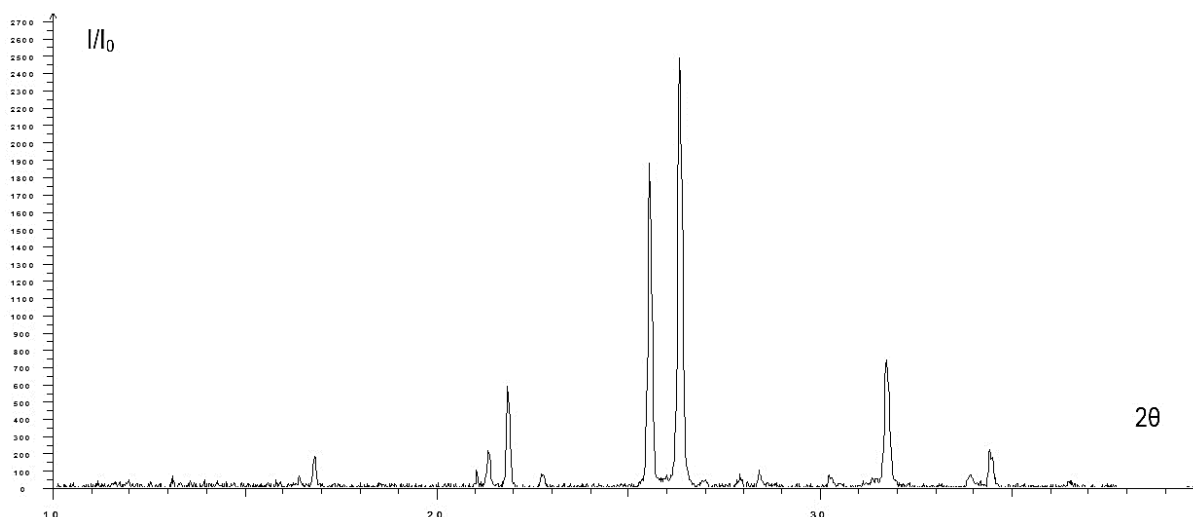


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Cs}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$

Fig. 1. XRD diffractogram of $\text{Cs}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$

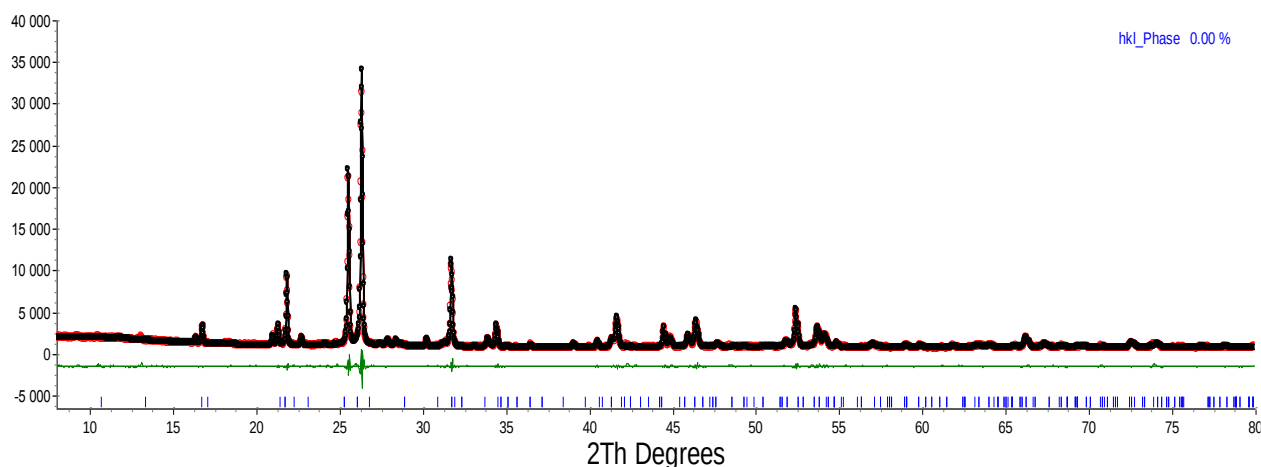


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$: вычисленная (красные кружки), экспериментальная (черные) и разностная

Fig. 2. XRD diffractogram of $\text{Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$: calculated (red circles), experimental (black) and difference

В системах уточнялись возможные квазибинарные разрезы с участием выявленных соединений. Как пример, на рис. 3 приведены дифрактограммы образцов, позволившие сделать заключение о квазибинарности разреза $\text{Eu}(\text{MoO}_4)_3\text{--Cs}_2\text{EuHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$.

По данным РФА образцов, составы которых отвечали точкам пересечения всех возможных разрезов, и с учетом образующихся соединений состава $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ построены диаграммы фазовых соотношений исследуемых систем в субсолидусной области. Результаты исследования объединены с ранее полученными результатами (рис. 4) [14].

В результате исследований фазообразования в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R – трехвалентные элементы), определено их

субсолидусное строение, установлено образование новых тройных молибдатов составов $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ (S_1), $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (S_2), $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (S_3) и выявлена трансформация вида фазовых диаграмм в зависимости от природы молибдатов трехвалентных металлов (табл. 1 и рис. 4).

Тройные молибдаты $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Al, Cr, Fe}$) изоструктурны соединению $\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3$, $Z = 2$) [4], изоформульный висмутовый аналог кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) [3]. Структурным аналогом $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, Cr, Fe}$) является $\text{Cs}(\text{FeZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$) [5].

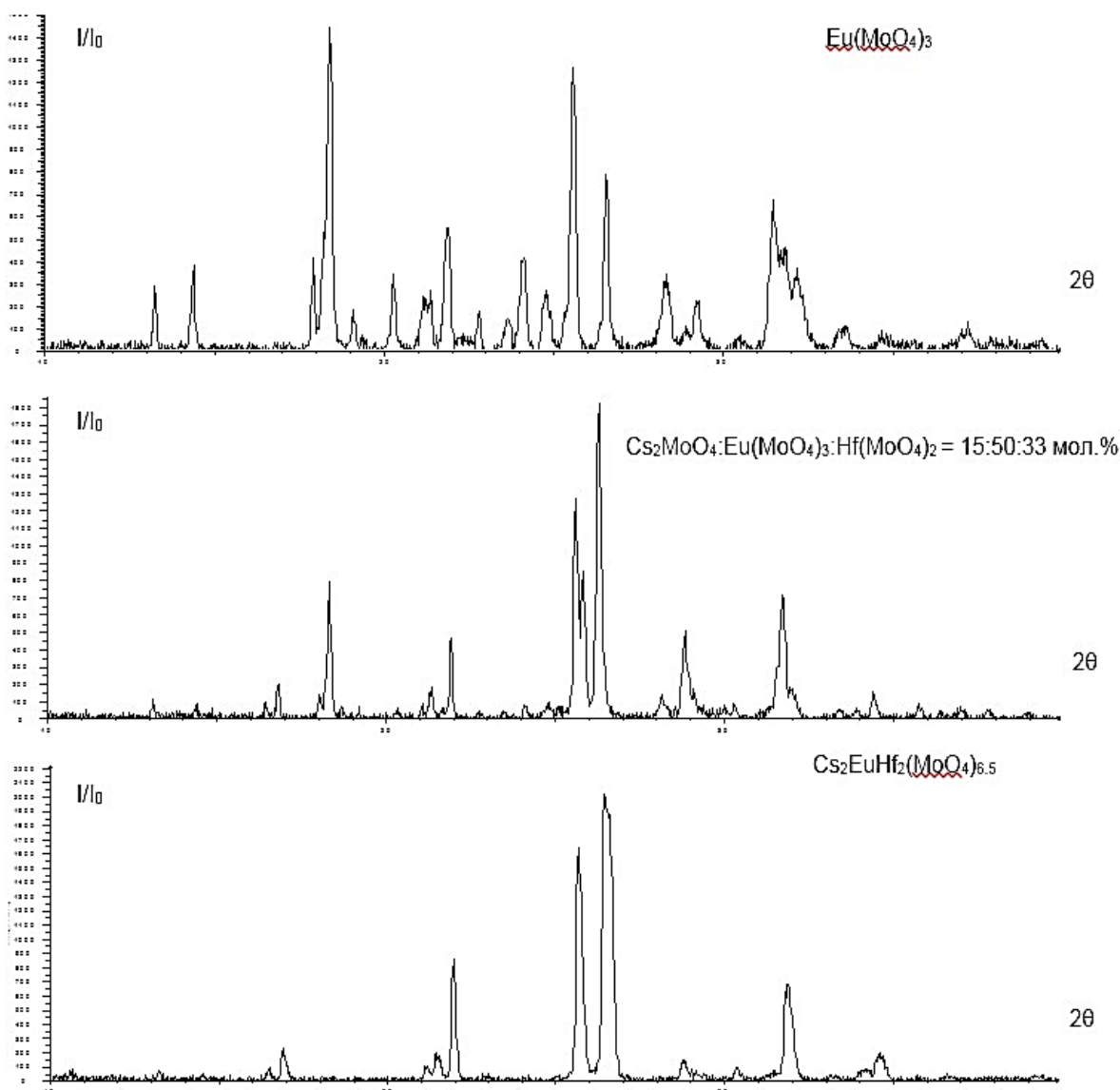


Рис. 3. Дифрактограммы образцов разреза $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{EuHf}_2(\text{MoO}_4)_6$
Fig. 3. Diffractograms of the cut samples $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{EuHf}_2(\text{MoO}_4)_6$

Таблица 1

Результаты изучения фазообразования в системах
 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Bi, La, Nd-Lu, Fe, Cr, Al}$)*

Table 1

Results of the study of phase formation in systems
 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Bi, La, Nd-Lu, Fe, Cr, Al}$)

Фаза	Трехвалентные элементы					
	Bi	La	Nd-Lu	Fe	Cr	Al
S ₁		-	-			
S ₂	-	-	-			
S ₃	Ø	-	Ø	-	-	-

*S₁ – $\text{Cs}_5\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$; S₂ – $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$; S₃ – $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$. Поля изоструктурных соединений окрашены одним цветом; – Тройные молибдаты в системе не обнаружены. Ø Структура не определена.

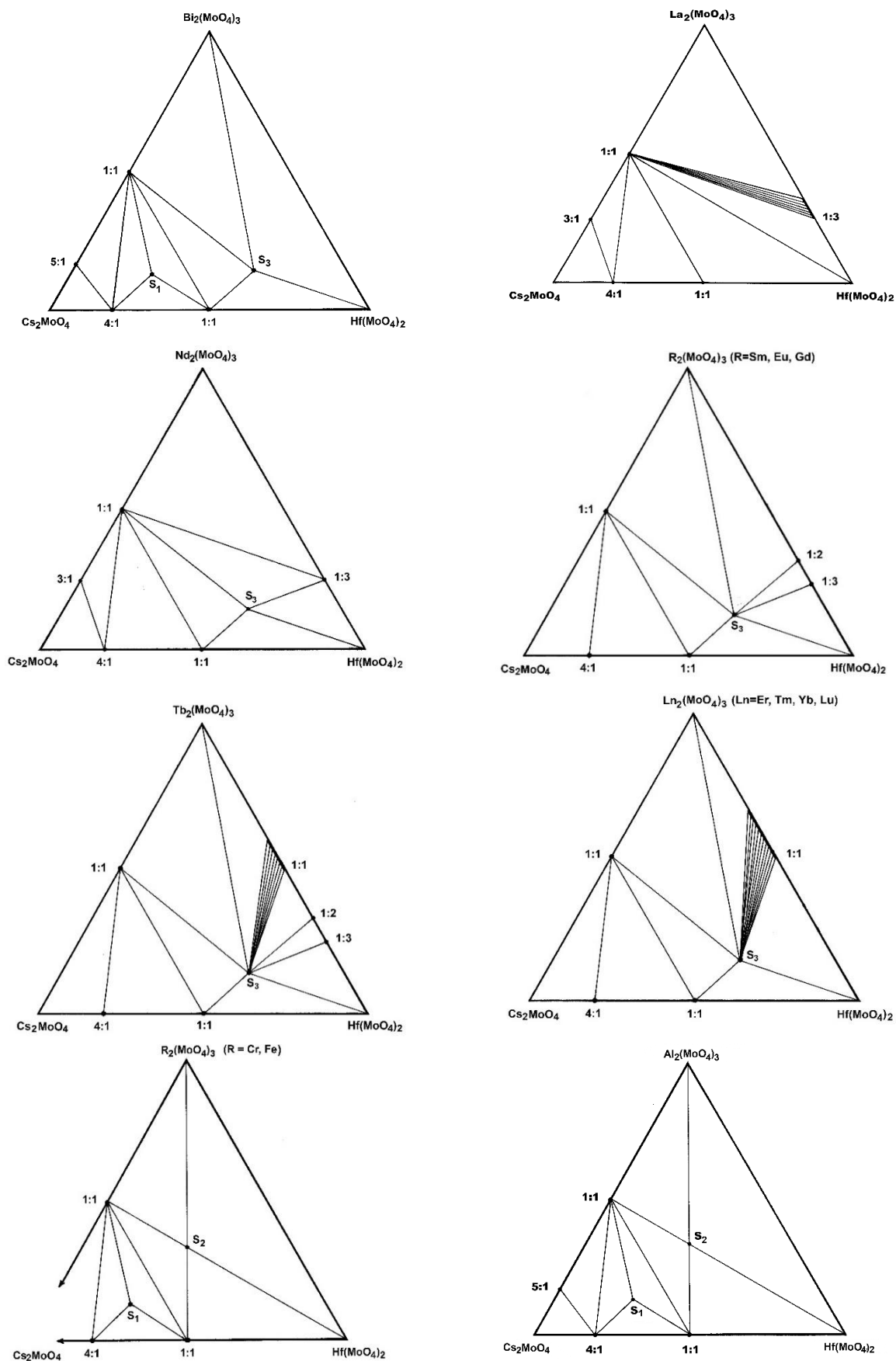


Рис. 4. Субсолидусные фазовые диаграммы систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$

Fig. 4. Subsolidus phase diagram for the $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ systems

Методом автоиндирования с помощью пакета программ TOPAS 4.2 проведены индирование дифрактограмм и определение кристаллографических характеристик новых молибдатов лантаноидного ряда $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (табл. 2). Изучение термических свойств этих соединений показало, что с уменьшением размера трехзарядного катиона их термическая устойчивость возрастает (табл. 2). Как пример приведены кривые ДСК (рис. 5) одного из соединений с лантаноидом (Sm). На кривой ДСК наблюдаются 2 эндозффекта (при 508 и 845 °С). Первый эндозффект при 508 °С, по-видимому, относится к фазовому переходу, а второй – плавлению.

В дальнейших работах будут уточнены фазовые переходы.

Следует отметить, что в системах Cs_2MoO_4

– $Ln_2(MoO_4)_3$ – $Hf(MoO_4)_2$ в отличие от систем подобного типа с одновалентными катионами меньшего ионного радиуса (Rb) [15] не образуются фазы составов $M_5LnHf(MoO_4)_6$, $MLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$. Вид триангуляции определяется характером фазообразования в двойных ограничивающих системах.

Проведены измерения $tg\delta(T)$, $\varepsilon(T)$ и $\rho(T)$ на разных частотах в режиме нагревания и охлаждения для керамических образцов $Cs_2LnHf(Zr)_2(MoO_4)_{6.5}$. Как пример приведены результаты измерения для образца $Cs_2ErZr_2(MoO_4)_{6.5}$, изоструктурного гафниевого аналогу (рис. 6 а, б). Температурные зависимости $tg\delta(T)$, $\varepsilon(T)$ и $\rho(T)$ имеют относительно монотонный характер. Удельное сопротивление уменьшается в высокотемпературной области 550–900 К от $\rho \sim 10^8$ Ом*см до $\rho = 10^5$ Ом*см.

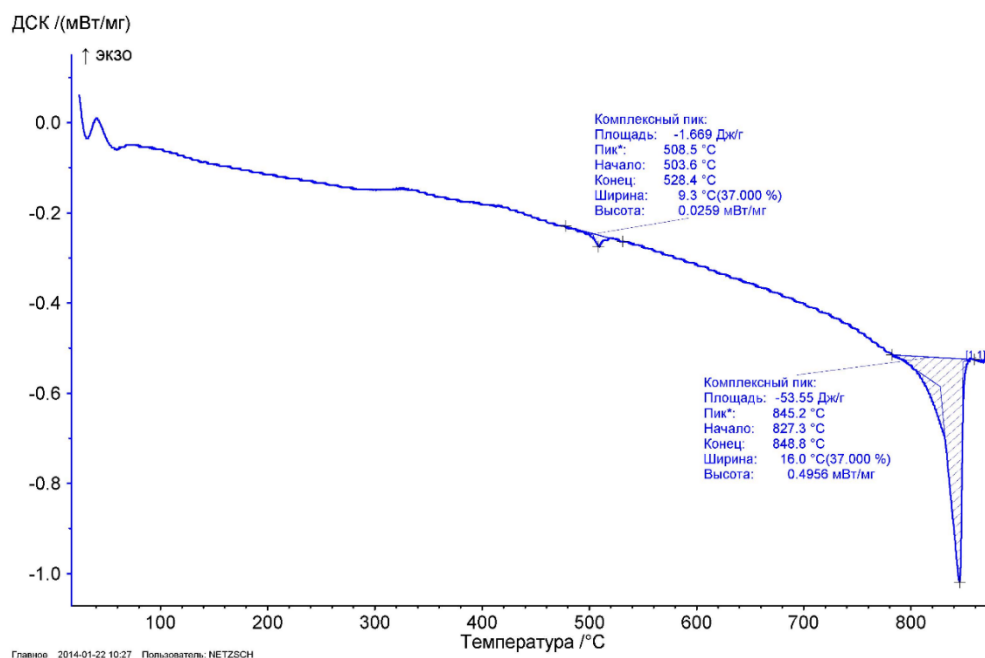


Рис. 5. Кривая ДСК соединения $Cs_2SmZr_2(MoO_4)_{6.5}$

Fig. 5. $Cs_2SmZr_2(MoO_4)_{6.5}$ connection DSC curve

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (пр. гр. $R\bar{3}$)

Table 2

Crystallographic and thermal characteristics of $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (sp. gr. $R\bar{3}$)

Ln	Параметры элементарной ячейки			$T_{пл.}, ^\circ C$
	a, Å	c, Å	V, Å ³	
Nd	14,5508(4)	13,0924(6)	2400,6(2)	764
Sm	14,2816(5)	12,8908(8)	2277,0(2)	845
Eu	14,2442(3)	12,7829(4)	2246,1(1)	847
Gd	14,1269(7)	12,7591(4)	2205,2(2)	848
Dy	13,9038(1)	12,5846(2)	2106,8(1)	870
Lu	13,5753(4)	12,2978(4)	1962,7(1)	900

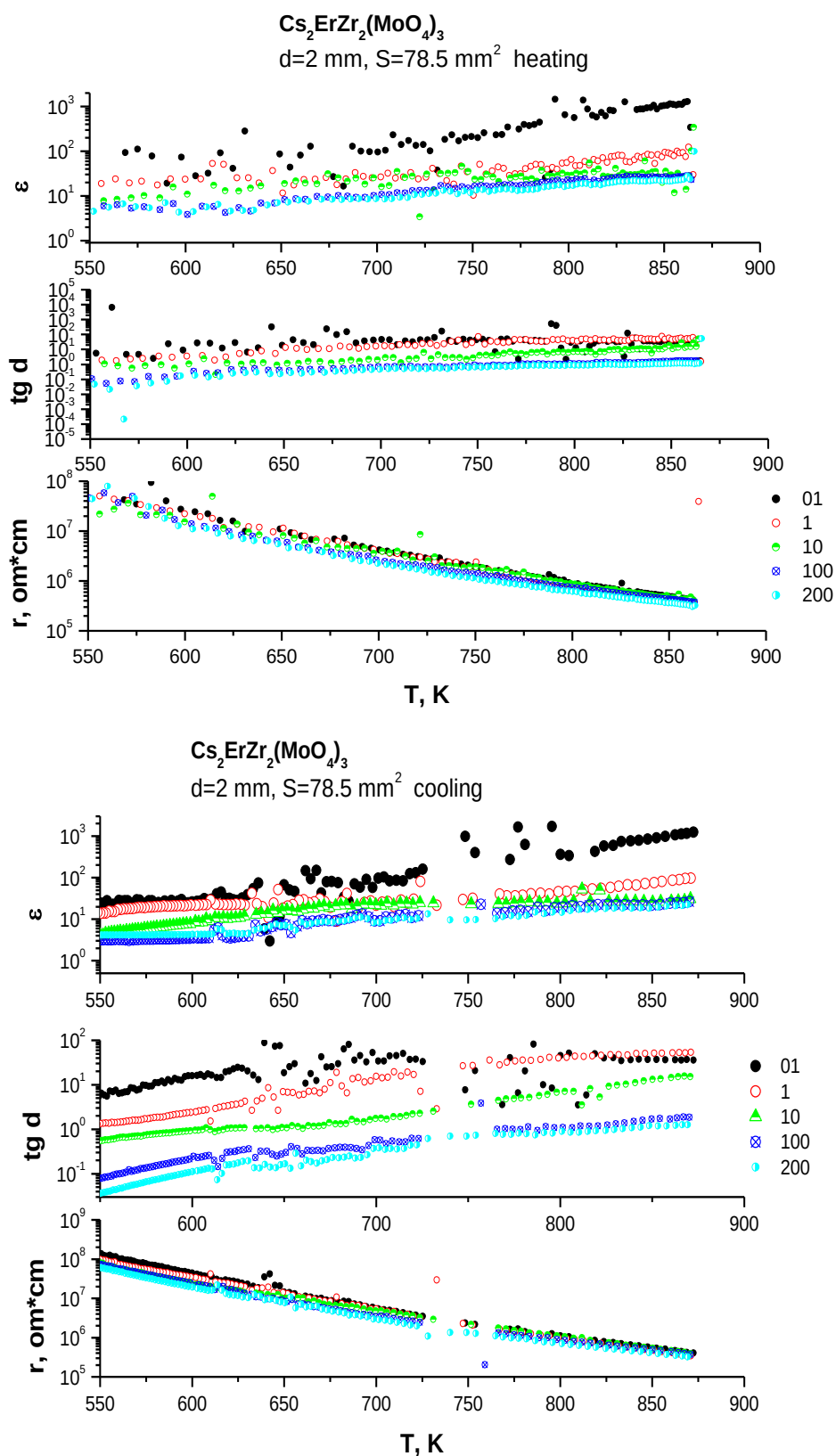
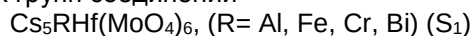


Рис. 6. Электрофизические характеристики $\text{Cs}_2\text{ErHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ в режиме нагрева и охлаждения

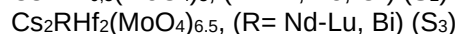
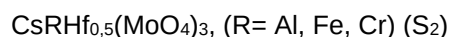
Fig. 6. Electrophysical characteristics of $\text{Cs}_2\text{ErHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ in the heating and cooling mode

ВЫВОДЫ

Исследованы тройные солевые системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{La-Lu, Al, Fe, Cr}$) и построены субсолидусные фазовые диаграммы. В системах установлено образование трех групп соединений



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 18-08-00799 и 18-03-00557 и в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0007).



Определены кристаллографические, термические и электрофизические характеристики впервые полученных тройных молибдатов цезия-трехвалентных металлов и гафния состава $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ($\text{R}=\text{Nd-Lu}$).

The work is executed at support of the Russian Foundation for basic research 18-08-00799 and 18-03-00557 in the framework of the state assignment BIP SB RAS (project № 0339-2016-0007).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в тройных солевых системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{R}=\text{Al}$ // Вестник БГУ. 2006. Серия 1, Вып. 3. С. 3–6.
2. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{R}=\text{Al, Sc}$ // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52, N 9. С. 1552–1556.
3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф. и др. Фазовое равновесие в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и кристаллическая структура нового тройного молибдата $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, N 9. С. 1585–1589.
4. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Новые тройные молибдаты в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi}$) // Вестник БГУ. 2009. Серия 1, Вып. 3. С. 96–99.
5. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф. и др. Синтез и кристаллическая структура нового тройного молибдата $\text{CsFeZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ // Доклады АН. 2010. Т. 431, N 1. С. 58–62.
6. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Фазовое равновесие в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ в субсолидусной области и кристаллическая структура нового тройного молибдата $\text{Cs}(\text{AlZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, N 2. С. 244–249.
7. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / Под ред. А.А. Евдокимова и др. М.: Наука, 1991. 267 с.
8. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / Под ред. В.К. Трунова, В.А. Ефремова, Ю.А. Великодного. Л.: Наука, 1986. 173 с.
9. Клевцова Р.Ф., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцов П.В. Синтез двойных молибдатов циркония и гафния с цезием и кристаллическая структура $\text{Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ // Кристаллография. 1980. Т. 25, N 5. С. 972–978.
10. Золотова Е.С., Подберезская Е.В., Клевцов П.В. Двойные молибдаты цезия с цирконием и гафнием $\text{CsM}(\text{IV})(\text{MoO}_4)_3$ // Известия Сибирского отделения АН СССР. 1976. Вып. 7. С. 93–95.
11. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. Фазообразование в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MoO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu, Y, Sc}$) // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46, N 1. С. 146–149.
12. Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Тушинова Ю.Л. и др. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41, N 2. С. 343–348.
13. Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н. Фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и свойства двойных молибдатов $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, N 9. С. 1551–1553.
14. Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd, Sm, Tb, Er}$) // Вестник БГУ. 2013. Вып. 3. С. 65–69.
15. Базаров Б.Г., Гонгорова Л.И., Базарова Ж.Г. Фазообразование в тройных молибдатных системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$) // Вестник БГУ. 2012. Вып. 3. С. 39–42.
16. Базарова Ж.Г., Бадмаева Е.Ю., Солодовников С.Ю., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Золотова Е.С. Фазообразование в системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu, Y, Sc}$) // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, N 2. С. 324–328.

REFERENCES

1. Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Bazarova J.G. The phase relationships in the ternary salt systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$, where $\text{R}=\text{Al}$. *Vestnik BGU. Khimiya* [Bulletin of BSU. Chemistry]. 2006. no. 1, pp. 43–47. (in Russian)
2. Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Fedorov K.N., Bazarova J.G. The subsolidus structure of the phase diagrams of the systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}$

$\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$, where $\text{R} = \text{Al, Sc}$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [J. Inorg. Chem]. 2007, vol. 52, no. 9, pp. 1552–1556. (in Russian)

3. Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Klevtsova R.F. Phase equilibrium in the $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system and the crystal structure of the new ternary molybdate $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [J. Inorg. Chem]. 2008, vol. 53, no. 9, pp. 1585–1589. (in Russian)

4. Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F. New triple molybdates in the systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi}$). *Vestnik BGU. Khimiya* [Bulletin of BSU. Chemistry]. 2006. no. 1, pp. 43–47. (in Russian)

5. Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Klevtsova R.F. Synthesis and crystal structure of the new triple molybdate $\text{CsFeZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$. *Doklady akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences]. 2010. vol. 431, no. 1, C. 58–62.

6. Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F. The phase equilibrium in the $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system in the subsolidus region and the crystal structure of the new ternary molybdate $\text{Cs}(\text{AlZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [J. Inorg. Chem]. 2010, vol. 55, no. 2, pp. 244–249. (in Russian)

7. Soyedineniya redkozemel'nykh elementov. *Molibdaty, vol'framaty* [Compounds of rare-earth elements. Molybdates, tungstates]. Edited by: Evdokimov A.A., et al. Moscow: Nauka Publ., 1991. 267 p.

8. Kristallokhimiya i svoystva dvoynykh molibdatov i vol'framatov [Crystal chemistry and properties of double molybdates and tungstates]. Edited by: Trunov V.K., Efremov V.A., Velikodny Yu.A. L.: Nauka Publ., 1986. 173 p.

9. Klevtsova R.F., Zolotova E.S., Glinskaya L.A., Klevtsov P.V. Synthesis of zirconium and hafnium double molybdates with cesium and the crystal structure of $\text{Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$. *Kristallografiya*

[Crystallography] 1988, vol. 25, no. 5, pp. 972–978. (in Russian)

10. Zolotova E.S., Podberezenskaya E.V., Klevtsov P.V. Double cobalt molybdates with zirconium and hafnium $\text{CsM(IV)}(\text{MoO}_4)_3$. *Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya AN SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Science, Siberian Branch]. 1976, vol. 7, pp. 93–95.

11. Bazarova J.G., Tushinova Yu.L., Bazarov B.G. et al. Phase formation in the systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu, Y, Sc}$). *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [J. Inorg. Chem]. 2001, vol. 46, no. 1, pp. 146–149. (in Russian)

12. Klevtsova R.F., Solodovnikov S.F., Tushinova Yu.L. et al. A new type of a mixed framework in the crystal structure of the double molybdate $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. *Zhurnal strukturnoy khimii* [J. Struct. Chem.]. 2000, vol. 41, no. 2, pp. 343–348. (in Russian)

13. Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Bazarova J.G., Fedorov K.N. The phase diagram of the $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system and the properties of the double molybdates $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [J. Inorg. Chem]. 2003, vol. 48, no. 9, pp. 1551–1553. (in Russian)

14. Tushinova Yu.L., Bazarov B.G., Bazarov J.G. The phase relationships in the systems $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Tb, Er}$). *Vestnik BGU. Khimiya* [Bulletin of BSU. Chemistry]. 2013. no. 3, pp. 65–69. (in Russian)

15. Bazarov B.G., Gongorova L.I., Bazarov J.G. Phase formation in the ternary molybdate systems $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$). *Vestnik BGU. Khimiya* [Bulletin of BSU. Chemistry]. 2012. no. 3, pp. 39–42. (in Russian)

16. Bazarova J.G., Badmaeva E.Yu., Solodovnikov S.Yu. et al. Phase formation in the systems $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu, Y, Sc}$). *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [J. Inorg. Chem]. 2004, vol. 49, no. 2, pp. 324–328. (in Russian)

Критерии авторства

Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Оюн Б.Э., Ангархаев Ж.Д. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Оюн Б.Э., Ангархаев Ж.Д. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

Bazarova J.G., Tushinova Yu.L., Bazarov B.G., Oyun B.E., Angarhayev J.D. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Bazarova J.G., Tushinova Yu.L., Bazarov B.G., Oyun B.E., Angarhayev J.D. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
Принадлежность к организации

Жибзема Г. Базарова

Байкальский институт
природопользования СО РАН
Д. х. н., профессор, гл. н. с.
jbaz@binm.ru

Юнна Л. Тушинова

Байкальский институт природопользования
СО РАН
К.х.н., н.с.
tushinova@binm.ru

Баир Г. Базаров

Байкальский институт
природопользования СО РАН
Д. физ.-мат. н., в.н.с.,
bazbg@rambler.ru

Белек Э. Оюн,

Бурятский государственный университет
Магистр химии
belekouyn@mail.ru

Жаргал Д. Ангархаев

Бурятский государственный университет
Магистр химии
angarkhaev1995@mail.ru

AUTHORS' INDEX
Affiliations

Jibzema G. Bazarova

Baikal Institute of Nature Management SB RAS
Doctor of chemistry, chief researcher,
Laboratory of oxide systems,
jbaz@binm.ru

Yunna L. Tushinova

Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
Candidate of chemistry, researcher
tushinova@binm.ru

Bair G. Bazarov

Baikal Institute of Nature Management SB RAS
Doctor of physics and mathematics,
leading researcher,
bazbg@rambler.ru

Belek E. Oyun,

Buryat State University
Master of Chemistry
belekouyn@mail.ru

Jargal D. Angarkhaev

Buryat State University
Master of Chemistry
angarkhaev1995@mail.ru

Поступила 21.12.2017

Received 21.12.2017