

УДК 546.786'776'65'641+548.736

© 1990 г.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ МОЛИБДАТОВ
И ВОЛЬФРАМАТОВ РЭЭ

Ефремов В. А.

В обзоре систематизированы и проанализированы особенности химического состава, кристаллическое строение и свойства молибдатов и вольфраматов редкоземельных элементов. Структурообразующая роль Mo(VI), W(VI) и Ln(III) в оксидных соединениях обсуждена в рамках модели валентных усилий связей и представлений о несвязевых межкационных взаимодействиях. Приведено сопоставление теоретических выводов о соответствии между составом, строением и свойствами соединений с экспериментальными данными.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1085
II. Структурообразующая роль Mo(VI), W(VI) и Ln(III) в оксидных соединениях	1086
III. Химический состав соединений, образующихся в системах Ln_2O_3 —ЭО ₃	1099
IV. Строение и свойства	1101
V. Заключение	1105

I. ВВЕДЕНИЕ

Системы Ln_2O_3 —ЭО₃, где Ln=La—Lu, Y, а Э=Mo, W, являются немногими из псевдобинарных систем, в которых достоверно установлено существование большого числа промежуточных соединений. Ряд молибдатов и вольфраматов обладает сложным полиморфизмом. Многие из них отличаются ценными для практики качествами. Тугоплавкость, люминесцентные, магнитные, пьезо- и сегнетоэлектрические, сегнетоэластические свойства часто удачно сочетаются в одном материале [1—3]. Систематическое изучение фазообразования в системах Ln_2O_3 —ЭО₃, начавшееся в 60-х годах, изначально приобрело прикладную направленность и характеризовалось комплексным применением методов физико-химического анализа и определением физических свойств.

К настоящему времени в результате интенсивных исследований в общих чертах обозначилась схема фазовых соотношений в названных системах, не имеющая, однако, законченного характера из-за противоречивой интерпретации отдельных деталей этих систем разными авторами. Для этого существуют объективные причины: экспериментальные трудности проведения высокотемпературных исследований, множественность фазовых превращений у образующихся соединений, особенности кинетики твердофазных реакций, трудность, а нередко и невозможность выделения многих фаз в виде монокристаллов. Так, например, система La_2O_3 —WO₃ и образующиеся в ней соединения изучались неоднократно [4—27], но твердой уверенности в достоверности фазовой диаграммы (рис. 1, [23]), построенной по данным высокотемпературного (до 2000°С) рентгенофазового анализа и ДТА с учетом сверхбыстрой закалки ($\sim 10^5$ град/с, [19]), все же нет [25—27]. Подвергаются сомнению не только ширина фазовых полей, но и сам факт образования некоторых химических соединений и их состав. По всей вероятности, эти и подобные им спорные вопросы будут в скором времени разрешены благодаря прогрессирующему развитию методов структурного химического анализа [28], чему уже имеется ряд примеров [29—34].

К настоящему времени в литературе имеются сведения о более чем 40 структурных типах молибдатов и вольфраматов РЗЭ, 24 из них расшифрованы (табл. 1). В структурном отношении молибдаты и вольфраматы РЗЭ проявляют сходство как со сложными оксидами переходных элементов, так и с типичными солеобразными соединениями типа сульфатов. Им присущи те же особенности кристаллического строения, что

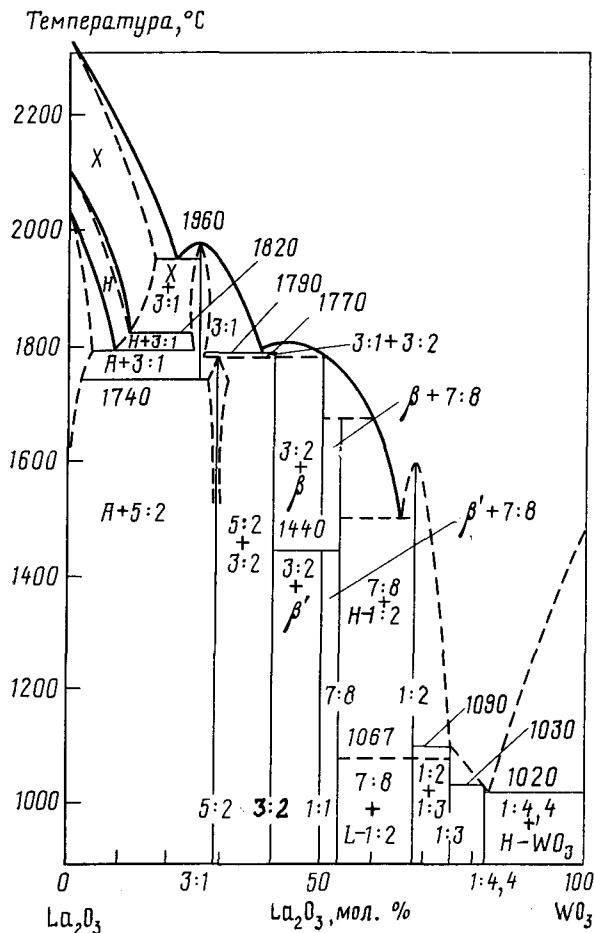


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы La_2O_3 — WO_3

и классическим неорганическим соединениям. Это обстоятельство особенно ценно в том отношении, что оно облегчает кристаллохимический анализ взаимосвязи химического состава, строения и свойств рассматриваемых объектов.

II. СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ Mo(VI) , W(VI) И Ln(III) В ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В последние годы в описательной неорганической кристаллохимии проявляется тенденция к смещению приоритетов с топологического и геометрического анализа структур на решение вопросов, касающихся связевых и несвязевых межатомных взаимодействий [78—80]. В немалой степени этому способствовала высокая точность установления положения атомов, достигнутая при структурном анализе монокристаллов, экспрессность такого анализа и, как следствие, создание обширной и интенсивно пополняющейся базы экспериментальных данных. Все это создает благоприятные условия для глубоких теоретических обобщений,

которые в своем развитии проходят через стадию разработки эмпирических моделей, с высокой статистической достоверностью описывающих наблюдаемые явления.

1. Модель валентных усилий связей

При анализе особенностей строения кристаллов неорганических соединений, обладающих преимущественно ионным типом химических связей, традиционно используются понятия ионного радиуса, координационного полиздра, плотнейшей упаковки [81]. Закономерности строения таких соединений впервые были систематизированы Полингом и сформулированы в [82] в виде пяти принципов (или правил), перечисление которых, нередко в довольно свободном изложении, можно найти в учебной литературе [81]. Начиная с 70-х годов, исследователи вновь обратились к концепции Полинга, поскольку выявился более широкий, чем изначально представлялось автору [82], смысл выдвинутых им положений. В 80-х годах появились квантовомеханические обоснования правил Полинга. В наибольшей степени это относится к так называемому «второму правилу» — принципу электростатической валентности [83].

При формулировании этого правила Полинг [82] ввел понятие «bond strength». В отечественной литературе за этим понятием закрепилось название «валентное усилие связи», но применяются и термины «сила», «прочность», «валентность» связи. Валентное усилие связи (S) по Полингу определяется отношением формальной валентности катиона (V_m) к его координационному числу (CN_m):

$$S = V_m / CN_m. \quad (1)$$

Оригинальная формулировка правила такова [82]: в устойчивой координационной структуре электрический заряд каждого аниона стремится компенсировать усилие электростатических валентных связей, исходящих из катионов в центрах полиздротов, вершины которых образует анион. Захариасен [84] дает несколько отличную формулировку: сумма валентных усилий связей с катионами (pX), сходящихся на анионе, нейтрализует заряд аниона (V_x):

$$pX = \sum_i S_i \approx V_x. \quad (2)$$

В подобном изложении правило имеет «электростатическое» содержание, но в дальнейшем его стали распространять и на частично ионные ковалентные связи [85].

В случае простейших неорганических структур, в которых имеются анионы только одного кристаллографического сорта, данное правило заведомо выполняется в силу требования электронейтральности структуры кристалла, однако если объект более сложен, точное или приближенное выполнение этого требования нельзя считать само собой разумеющимся. По мере увеличения числа расшифрованных структур обнаружились большие группы объектов, например гетеро- и изополисоединения [86, 87], в которых это правило нарушается. Так, в случае $[\text{HN}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6]_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ [88] шесть октаэдров MoO_6 имеют общую кислородную вершину, т. е. при формальном использовании выражений (1), (2) можно прийти к парадоксальному выводу о «нейтрализации» номинально двухвалентного атома кислорода шестью ($pO = 6 \times 6/6$) валентными единицами (в. е.), поступающими от связей с Mo(VI) .

Возражения против правила оказались настолько сильными, что были преданы забвению и такие важные преимущества модели, как возможность с ее помощью осуществлять отнесения атомов кислорода к O^{2-} , OH^- и H_2O в минералах.

Лишь в конце 60-х годов было обращено внимание на взаимозависимость между длиной связи $R(M-O)$ и суммой валентных усилий (pO), определенных по выражению (1): чем больше величина pO , тем длиннее связь $M-O$ [88]. В 70-х годах этот вывод был уже подкреплен мно-

Структурные типы соединений

Химический состав <i>n</i> Ln _{<i>n</i>} O _{<i>n</i>} : <i>m</i> ЭO ₆	Формула	Структурный тип *	Представители	
			Э=Mo	Э=W
3:1	Ln ₆ ЭO ₁₂	Псевдофлюорит Lu ₆ UO ₁₂ *	La—Er, Y Ho—Lu, Y »	La—Lu, Y Tb—Lu, Y
5:2	Ln ₁₀ Э ₂ O ₂₁	Y ₁₀ W ₂ O ₂₁ * Пирохлор	La(?)Nd(?) Nd(?) La	Nd—Er, Y La
«9:4»** «2:1»** «7:4»**	Ln ₁₈ Э ₄ O ₃₉ Ln ₄ ЭO ₉ Ln ₁₄ Э ₄ O ₃₃	Псевдофлюорит » » »	Nd—Tm, Y La, Nd »	Nd—Dy Ho, Y Er—Lu
3:2	Ln ₆ Э ₂ O ₁₅	La ₆ W ₂ O ₁₅ La ₆ Mo ₂ O ₁₅	La	La—Nd
1:1	Ln ₂ ЭO ₆	I — Ln ₂ WO ₆ II — Ln ₂ WO ₆ * III — Ln ₂ WO ₆ * IV — Ln ₂ WO ₆ * V — Ln ₂ WO ₆ * VI — Ln ₂ WO ₆ * VII — Ln ₂ WO ₆ * X — Ln ₂ MoO ₆ * X' — Ln ₂ MoO ₆ * XI — Ln ₂ MoO ₆	La—Lu, Y	Ce—Ho, Y Dy—Lu, Y La—Ho, Y Pr—Er, Y Y Er—Yb
«7:8»** «6:7»**	Ln ₁₄ Э ₈ O ₄₅ Ln ₁₂ Э ₇ O ₃₉	Группа политипов ?	La—Sm La—Sm La—Nd	La
«4:5»**	Ln ₈ Э ₅ O ₂₇	?	Nd, Pr	Nd Pr
2:3	Ln ₄ Э ₃ O ₁₅	Nd ₄ W ₃ O ₁₅ *		La—Nd
1:2	Ln ₂ Э ₂ O ₉	I — La ₂ Mo ₂ O ₉ II — Pr ₂ W ₂ O ₉ * III — La ₂ W ₂ O ₉	La, Pr	La—Nd Ce—Gd La
1:3	Ln ₂ (ЭO ₄) ₃	A, шеелит * A1 — La ₂ (MoO ₄) ₃ * A2 — Nd ₂ (MoO ₄) ₃ * A3 — Eu ₂ (WO ₄) ₃ * A4 — Sm ₂ (MoO ₄) ₃ A5 — La ₂ (WO ₄) ₃ L — Gd ₂ (MoO ₄) ₃ * L1 — Gd ₂ (MoO ₄) ₃ * L2 — Gd ₂ (MoO ₄) ₃ L3 — Gd ₂ (MoO ₄) ₃ J — Tb ₂ (MoO ₄) ₄ G — Dy ₂ (MoO ₄) ₃ C — Sc ₂ (WO ₄) ₃ * C1 — Tm ₂ (MoO ₄) ₃	La, Ce La—Nd Nd Sm—Dy La	La—Ho
3:10	Ln ₆ Э ₁₀ O ₃₉	Ce ₆ (MoO ₄) ₈ (Mo ₂ O ₇) * Ce ₆ (MoO ₄) ₈ (Mo ₂ O ₇) *	Ce	Gd—Lu, Y
1:4	Ln ₂ Э ₄ O ₁₅	La ₂ Mo ₄ O ₁₅ Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ *	La Ce—Sm	
5:22	Ln ₁₀ Э ₂₂ O ₈₁	Sm ₂ Mo ₄ O ₁₅ Ho ₂ Mo ₄ O ₁₅ * Sm ₁₀ W ₂₂ O ₈₁ *	Pr—Tb Gd—Lu, Y	La—Sm
1:6	Ln ₂ Э ₆ O ₂₁	Nd ₂ (Mo ₂ O ₇) ₃ *	La—Td	

* Звездочкой отмечены расшифрованные структуры.

** Химический состав не подтвержден.

Таблица 1

в системах Ln_2O_3 — ЭO_3

Сингония, пр. гр.	Представитель		Параметры элементарных ячеек				Примечания	Ссылки
	Ln	Э	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	углы, град		
Кубич., <i>F</i>	La	W	11,177					[9, 13, 18, 35]
<i>R</i> 3	Lu	W	9,617		9,151			[13, 36—38]
<i>R</i> 3 (?)	La	Mo	10,54		9,878			[37, 38]
<i>Pbcn</i>	Er	W	15,82	10,48	10,54			[29, 32]
<i>Fm\bar{3}m</i>	La	W	11,167					[18, 37]
Тригон., <i>R</i>	Nd	Mo	10,27		9,69		Субъячейка	[39]
?							Не определены	[39, 40]
Псевдо- <i>R</i> 3	Dy	W	3,699		9,465		Субъячейка	[13]
»	Y	W	3,684		9,401		»	[13]
Тригон.	Er	W	7,375		9,308		»	[13]
<i>Cmma</i>	La	W	25,26	17,82	11,93			[21]
Ромбич.	La	Mo	12,60	5,930	8,888			[37]
Ромбич.	La	W	7,52	12,80	10,35			[27, 41]
<i>C2/c</i>	Nd	W	16,63	11,38	5,52	$\beta=107,6$		[42—46]
<i>P2/c</i>	Y	W	7,59	5,33	11,35	$\beta=104,4$		[45, 47, 48]
<i>P\bar{4}2_1m</i>	Y	W	5,26		8,44			[14, 41]
<i>P2_12_1</i>	Y	W	5,21	9,02	9,91			[33, 48]
<i>P2_12_1</i>	Y	W	8,59	20,84	5,23			[49, 50]
<i>Pbca</i>	Er	W	15,77	10,52	5,52			[34]
<i>I4_1/acd</i>	Nd	Mo	5,66		31,6			[43, 51]
<i>I\bar{4}cd</i>	La	Mo	5,80		32,0			[51]
<i>Pca2_1</i> (?)	Pr	Mo	5,54	16,60	5,55			[52]
Гексагон.	La	W	9,05		33,25		для <i>n</i> =6	[22, 24]
?							Не определены	[53]
?							»	[54]
?							»	[55]
<i>P4_2/nmc</i>	Nd	W	9,92		12,50			[11, 56]
Кубич.	Nd	W	7,00	9,83		$\beta=107,5^*$		[13, 40, 57]
<i>P2_1/c</i>	Nd	W	7,64		9,22			[13, 58]
?							Не определены	[22, 26]
<i>I4_1/a</i>	La	Mo	5,365		11,94			[2, 59]
<i>C2/c</i>	La	Mo	17,01	11,95	16,09	$\beta=108,4$		[2, 60]
<i>C2</i>	Nd	Mo	27,02	11,71	11,85	$\beta=105,3$		[59]
<i>C2/c</i>	Eu	W	7,68	11,46	11,43	$\beta=109,6$		[61, 62]
<i>Cc</i> (?)	Eu	Mo	7,55	11,46	11,50	$\beta=109,1$		[2]
?	La	W					Не определены	[14]
<i>P\bar{4}2_1m</i>	Gd	Mo	7,35		10,70			[2, 63—65]
<i>Pba2</i>	Gd	Mo	10,39	10,42	10,70			[61, 65—67]
Тетрагон.	Gd	Mo	14,69		10,70			[68]
<i>Pna2_1</i>	Gd	Mo	10,39	10,42	21,40			[69]
Кубич.	Tb	Mo	10,44					[61]
Кубич.	Dy	Mo	6,69					[2]
<i>Pbcn</i>	Lu	Mo	13,69	9,83	9,93			[2, 70, 71]
Ромбич.	Tm	Mo	13,45	9,78	19,8	$\alpha=103,$		[2]
<i>P\bar{1}</i>	Ce	Mo	10,15	18,76	9,57	$\beta=78,$ $\gamma=108$		[30]
?	Pr	Mo	7,39	7,51	11,82	$\alpha=89,$ $\beta=97,$ $\gamma=95$	Не определены	[57, 72, 73]
?								[31, 74]
<i>P2/c</i>	Ho	Mo	6,82	9,59	10,53	$\beta=105,6$		[57, 73]
<i>Pnma</i>	Sm	W	35,34	21,82	3,839			[73, 75]
<i>P4/nnc</i>	Nd	Mo	8,97		26,45			[20, 76]
								[76, 77]

жеством данных, относящихся к надежно расшифрованным структурам различных классов оксидных соединений. В 1970 г. Баур [89] предложил «расширенное правило электростатической валентности», основанное на статистическом анализе 14 сортов координационных полиздротов от VO_3 до KO_8 , согласно которому с высокой надежностью (коэффициенты корреляции близки к 1,0) выполняется соотношение:

$$R(\text{M—O}) = a + b \cdot p\text{O}, \quad (3)$$

где a и b — эмпирические коэффициенты, индивидуальные для каждого сорта полиздротов. Эмпирическое выражение (3) для катионов, формальная валентность которых меньше 3, может расцениваться, как качественное, поскольку в этом случае наблюдается значительное рассеяние данных, но для более высоковалентных катионов выражение (3) обладает высокой предсказательной силой. Были решены проблемы быстрой проверки надежности структурных определений, установления присутствия водородных связей и даже предсказания межатомных расстояний и валентных углов в тетраэдрах PO_4 по качественной схеме окружения этих полиздротов другими катионами в конкретных структурах [90].

В [91] проведен анализ числовых коэффициентов выражения (3). Путем элементарных преобразований авторы [91] получили, что:

$$(R_i - \bar{R})/\bar{R} = b(p\text{O}_i - 2), \quad (4)$$

где R_i — индивидуальная длина связи M—O_i , \bar{R} — средняя длина связей в полиздре, а b — эмпирическая константа. Соотношение (4) означает, что изменение длины отдельной связи в полиздре по отношению к средней по полиздре величине пропорционально разнице между вычисленной по формулам (1) и (2) валентностью атома кислорода и ее формальным значением, равным 2. При этом каждый тип полиздротов может быть охарактеризован единственным эмпирическим параметром b . В [90] предложены также формулы для оценки средних длин связей $\bar{R}(\text{P—O})$ в тетраэдрах PO_4 , учитывающие количество катионов, окружающих атомы кислорода, и искаженность полиздра.

Модель Баура имеет узкие границы применимости и пригодна лишь для малоискаженных полиздротов. Она, например, не позволяет описывать искажение в структурах сегнетоэлектриков из семейства перовскита, так как согласно (4), следовало бы ожидать равенства всех однотипных связей в структуре перовскита, тогда как в действительности такие связи не равноценны. Причины этого, как стало ясно из последующих исследований, кроются в неудовлетворительности линейного приближения зависимости валентных усилий связей от межатомных расстояний.

Инициатором использования нелинейных функций $S(R)$ является Полинг [92, 93], предложивший применять для описания металлических и ковалентных связей логарифмическую зависимость

$$R = R_1 - A \ln n, \quad (5)$$

где R_1 — длина одинарной связи; n — «число связи», определяемое как число обобщенных электронных пар, приходящихся на связь; A — коэффициент (для ковалентных связей $A = 0,30 \text{ \AA}$).

Применительно к ионно-ковалентным связям аналогичное по форме выражение было использовано при анализе межатомной геометрии в кристаллах V_2O_5 еще в 1951 г. [94]. В последующем подобную зависимость применяли и для описания связей Mo—O [95, 96]. В основе построения графических зависимостей $S(R)$ без их аналитической интерпретации [97] лежат представления о гибридизации электронов. Как правило, суммы валентных усилий (порядков связей) на катионах, определенные по соотношению (5), близки к формальной валентности центральных атомов,

$$p\text{M} = \sum_i S_i \approx V_{\text{M}}. \quad (6)$$

В случае вычисления порядков связей Mo—O по графику, приведенному

в [97], получено значительное превышение сумм rMo над формальной величиной 6.

Альтернативное аналитическое выражение для $S(R)$ было предложено независимо в [98] и [99]. В обоих случаях авторы приняли, что межатомное взаимодействие в типичных неорганических структурах следует не закону Кулона, а степенной зависимости с показателем степени $N > 1$. В законченном виде подобный подход сформулирован в [100], где анализ кислородных полиэдров в 417 надежно расшифрованных структурах позволил сделать вывод о возможности описания всех однотипных связей $M-O$ едиными зависимостями

$$S_i = (R_i/R_1)^{-N}. \quad (7)$$

Набор эмпирических параметров R_1 и N впоследствии был существенно расширен [101]. Отклонения вычисленных по уравнению (7) значений rM от действительных величин V_m весьма незначительны (до 5%). В [78] приведены значения параметров R_1 и N для связей $M-X$ с $X=O, F, Cl, S, P, N$.

Главная качественная особенность модели [100] состоит в том, что она не требует чисто «ионной» трактовки правила баланса валентностей, а распространяется на любые связи ионно-ковалентного типа. Сами термины «катион» и «анион» употребляются не в «электростатическом» смысле, но лишь как признаки отличия более электроположительного партнера по химической связи от более электроотрицательного.

В последние годы было установлено, что согласие с экспериментом, достигаемое при использовании функции (7), приблизительно на 30–50% хуже, чем при использовании формулы (5), которую можно записать в виде [102–104]

$$S_i = \exp [(R_1 - R_i)/K], \quad (8)$$

где K и R_1 — эмпирические константы. Наличие большого массива экспериментальных данных, охватывающего 15 371 полиэдр, позволило уточнить значения R_1 для множества связей $M-X$ и предложить способ оценки этих параметров для прочих комбинаций M и X [103]. Коэффициент K считали постоянным для всех типов связей ($K=0,37 \text{ \AA}$) [103]. По другим данным [102, 104], этот параметр индивидуален для каждого набора $M-X$ и изменяется в пределах 0,25–0,48 \AA . При существенной неравнотенности длин связей в координационном полиэдре использование коэффициента $K=0,37 \text{ \AA}$ приводит к худшему выполнению требования баланса валентностей в структурах, чем применение индивидуальных для каждого типа связей $M-X$ значений K [105]. В силу произвольного выбора константы $K=0,37 \text{ \AA}$, приведенные в [103] эмпирические коэффициенты R_1 , несмотря на приемлемую точность получаемых по формуле (8) результатов, имеют не вполне физически оправданные величины.

1. В случае поливалентных катионов значения коэффициентов R_1 при высоких степенях их окисления больше, чем при низких, что само по себе сомнительно (см. также [84]).

2. Характер изменения величин R_1 в рядах изоэлектронных катионов противоречит физическому смыслу, так как наименьшие значения R_1 приходятся на промежуточные члены рядов.

3. Не проявляется установленная ранее [100] связь между положением катиона в Периодической системе и величинами $R_1(M-O)$.

Кроме того, в предлагаемом способе расчета [103] не делается различия между катионами переходных элементов, находящихся в различных спиновых состояниях, хотя последнее обстоятельство оказывается на длинах связей [106].

Определение индивидуальных величин K для разных типов связей $M-X$ вызывает некоторые трудности, поскольку параметры R_1 в реальных структурах изменяются в пределах $\pm (0,015-0,020) \text{ \AA}$ относительно среднестатистического значения, найденного на основании анализа большого массива данных для самых разнообразных классов соедине-

ний (простые и сложные оксиды, гидраты солей, комплексные соединения со сложными органическими лигандами [105]).

Величина R_1 зависит от особенностей кристаллической структуры [104, 105]. Она закономерно возрастает при увеличении числа катионов, связанных с анионом X , участвующим в связи $M-X$, а также при уменьшении их электроотрицательности. В структурах гидратов, где существенное значение приобретает тепловое движение координирующих катион молекул воды, величина R_1 , напротив, меньше среднестатистического значения. Предполагают [105], что сопоставление величин R_1 для однотипных связей в разных структурах может дать информацию об эффективных зарядах образующих связи атомов.

В последние годы модель валентных усилий связей нашла множество приложений [78, 98–112] благодаря хорошему согласованию результатов вычислений по этой простой модели и экспериментальных данных. Вытекающие из нее выводы подтверждены квантовохимическими методами [83].

Данная модель применима не только для решения традиционных задач структурного анализа (в том числе для идентификации водородных связей, локализации «легких» катионов типа Li [109], определения соотношения двух сортов атомов при статистическом заселении ими одной позиции [100], проверки правильности рентгеноструктурного анализа [108]), но также для оценки силы льюисовых кислот и оснований [108] и степени ионности связей [100]. Найдены также корреляции между валентными усилиями S и силовыми постоянными растяжения связей [105], коэффициентами теплового расширения кристаллов [111]. Предприняты попытки применить величины S для оценки энергий связей [113].

Статистические исследования [104, 112, 114] показали, что индивидуальные значения S в тетраэдрах TO_4 , где $T=Ge, P, V, S, Se, Cr, Mo, W$, подчиняются простому правилу: они лежат в пределах значений $V_t/6$ (средняя величина \bar{S} в гипотетическом неискаженном октаэдре TO_6) и $V_t/3$ (значение \bar{S} в гипотетическом треугольнике TO_3), где V_t — формальная валентность центрального атома. Отсюда с помощью выражения (8) легко найти предельные межатомные расстояния в этих полиэдрах.

В [110] установлены зависимости между валентными углами в ряде тетраэдров и псевдотетраэдрических комплексов с неподеленными электронными парами и средними арифметическими величинами валентных усилий связей, образующих эти углы. Подобная зависимость найдена и для октаэдров [104, 115]. Таким образом, данный метод можно расширять как дополнение к популярному в настоящее время методу Гиллеспи (см. [79]) при решении задач координационной химии.

Модель валентных усилий связей в ее качественном аспекте (средние валентные усилия, определенные по формуле (1)) была использована для решения проблемы стабильности кристаллических веществ и для систематизации данных по полиморфизму [104, 116].

Перечислим основные особенности модели.

1. Правило баланса валентностей имеет простое топологическое обоснование [105]. Согласно принципу суперпозиции и независимости суммы от порядка суммирования, значения ΣS по всем связям, образуемым любым атомом в кристаллической структуре, должны быть равны формальной валентности этого атома. Проблема, тем самым, сводится к корректности определения функции $S(R)$ и ее коэффициентов.

2. Зависимость индивидуальных валентных усилий связей от длины этих связей описывается экспоненциальным законом. Параметры K и R_1 , входящие в формулу (8), имеют значения, определяющиеся природой образующих связь атомов.

3. «Характеристические» величины валентных усилий связей (S_0) изоэлектронных катионов с одним и тем же анионом находятся в зависимости от «характеристических» межатомных расстояний (R_0):

$$R_0 = \rho S_0^\mu, \quad (9)$$

где ρ и μ — эмпирические константы. «Характеристическими» здесь называются среднестатистические величины R_0 и S_0 . Для определения S_0 применимо уравнение (1) при заданном среднестатистическом координационном числе CN_0 . По-видимому, соотношения типа (9) могут применяться и для поливалентных катионов.

Учитывая информацию, полученную при использовании описанной выше модели, можно дать следующее определение понятию «валентное усилие связи»: под валентными усилиями связей понимают такие модельные характеристики межатомных взаимодействий, суммы которых по всем образуемым данным атомом связям численно равны степени окисления этого атома [105].

2. Структурообразующая роль катионов

В последние годы наметилась тенденция к переоценке структурообразующей функции катионов [80, 104, 117—124]. Если прежде при анализе кристаллических структур ограничивались рассмотрением отдельных химических связей между атомами, т. е. вопросами координационной химии, то теперь решающее значение приобретает выяснение природы образования кристаллического объекта в целом. Определенную ясность в понимание особенностей формирования кристаллических структур вносит представление о наиболее компактном размещении наиболее крупных частиц, т. е. анионов и катионов наибольшего размера. Однако эта «упаковочная» концепция теряет смысл в случае соединений с «тяжелыми» катионами.

Существует два направления в решении проблемы несвязевых межкатионных взаимодействий, оказывающих несомненное влияние на динамику кристаллических решеток.

Во-первых, развивается топологический подход, оперирующий с понятием катионной матрицы (каркаса, остова) [121] (см. также [104]). В рамках этого подхода разработан метод [117—124], в основе которого лежит выделение наиболее заселенных катионами плоскостей в кристаллических структурах. На рентгенограммах рефлексы, отвечающие подобным плоскостям, являются, как правило, наиболее интенсивными. Самое компактное взаимное расположение катионов в плоскостях достигается при условии одновременного окружения каждого катиона шестью другими (при этом образуются так называемые «треугольные сетки» типа 3^6), но возможны «смешанные» сетки типа $3^3 \cdot 4^2$ с треугольными и квадратными ячейками, сетки 4^4 только с квадратными ячейками и более сложные по топологии сетки.

Предполагается также, что отдельные катионы могут выступать из плоскостей сеток на расстояния до $0,5 \text{ \AA}$ (что составляет 15% от межкационного расстояния), а узлы катионной подрешетки не подразделяются по химической «сортности», так что им могут соответствовать и ваканции [121].

Согласно [104], данный подход целесообразно дополнить анализом деформированности катионной подрешетки и способов чередования отдельных химических сортов атомов по ее узлам. Метод выделения катионных мотивов используют не только в традиционных классификационных целях, но и при осмыслении разнообразных твердофазных превращений, в том числе и полиморфных [123] см. также [41, 46, 48]. Его также применяют при рентгеноструктурном анализе для установления позиций легких анионов, если в состав соединения входят тяжелые катионы [117, 119].

Другой подход к анализу взаимного расположения катионов, предложенный в работах [125—127], опирается на экспериментально установленный факт относительно небольшого разброса «несвязевых» межкационных расстояний при объединении полизидров через одну общую вершину безотносительно к природе общего лиганда. Разработана своеобразная система «радиусов», применение которой обеспечивает удовлетворительное выполнение правила аддитивности в том случае, когда со-

седние полиэдры связаны через общую вершину [80]. Для «легких» катионов (включая представителей 3d-группы переходных элементов) указанные радиусы не превышают 1,7 Å, например, для серы (+6) эта величина составляет 1,45 Å. Соответствующие параметры для шестивалентных Mo (1,90 Å) и W (1,91 Å) [105] попадают в область значений 1,8—2,1 Å, которая характерна для РЭ и других «тяжелых» катионов. При наличии общих ребер у полиэдров возникают более короткие (на 10—15%) межкатионные контакты, например, в случае Mo «радиус межкатионного взаимодействия» составляет 1,59 Å [105].

Таким образом, особенности взаимного пространственного расположения катионов определяются и несвязевыми взаимодействиями, приводящими к тому, что у катионов при развитости их электронного остова стремление к наиболее равномерному окружению себе подобными частичками становится доминирующим, что способствует формированию самостоятельных структурных типов.

Нам представляется, что применение обеих описанных выше схем анализа катионных мотивов (топологической и геометрической) в сочетании с методами координационной химии (описание связей, межсвязевых и межлигандных взаимодействий) будет способствовать достижению качественно нового уровня осмысления природы кристаллических структур неорганических соединений.

3. Особенности координации Mo(VI), W(VI) и Ln(III) атомами кислорода

Кристаллохимический и стереохимический аспекты координационной химии соединений молибдена и вольфрама по состоянию на начало 1970-х годов обстоятельно изложены в [128]. За истекший период резко расширился объем и увеличилась точность экспериментальных определений. Проведено статистическое обобщение данных о кислородсодержащих координационных полиэдрах Mo(VI) и W(VI) [104, 112]. Всего использована информация по 383 полиэдрам, в которых КЧ молибдена колеблется от 4 до 7. Из этого общего числа тетраэдры MoO_4 составляют 48,6%, пятивершинники MoO_5 — 2,9%, октаэдры MoO_6 — 48,0% и пентагональные бипирамиды MoO_7 — 0,5%. Такое распределение совпадает с оценкой распространенности той или иной координации Mo(VI), сделанной в [112] по всем известным (включая изоструктурные) соединениям с достоверно определенной координацией по кислороду. Только двойных молибдатов с разновалентными катионами учтено при анализе более 500 [104].

Тетраэдрическая координация по кислороду, столь характерная для молибдена, нетипична для шестивалентного вольфрама. Тетраэдры WO_4 составляют всего 10%, на долю WO_5 приходится 4,5%, а на долю WO_7 — 0,5% от общего количества полиэдров, так что доминирует шестерная координация WO_6 (85%). Кроме искаженных разным образом октаэдров, имеются также единичные примеры тригонально-призматической координации, реализующейся в сходным образом построенных двойных по аниону солях типа $\text{La}_3\text{WO}_6\text{X}$, где $\text{X} = \text{Cl}_3, \text{Br}_3, \text{BO}_3$ [105].

Коэффициенты K и R_1 в выражении (8), с помощью которых определяют величины валентных усилий связей, составляют: $K = 0,354 \text{ \AA}$ и $R_1 = 1,905 \text{ \AA}$ для Mo—O; $K = 0,342 \text{ \AA}$ и $R_1 = 1,922 \text{ \AA}$ для W—O [105].

Длины связей Mo—O в тетраэдрах MoO_4 изменяются в пределах от 1,66 до 1,91 Å, а связей W—O в WO_4 — в пределах от 1,69 до 1,92 Å. Сами функции распределения индивидуальных межатомных расстояний характеризуются положительной асимметрией [104, 105] (и напоминают «перевернутые» функции Морзе) с гауссовым «размазыванием» крыльев распределений, однако соответствующие валентные усилия распределены уже по псевдонормальному закону. Наиболее вероятные длины связей в тетраэдрах: $R(\text{Mo—O}) = 1,762$, $R(\text{W—O}) = 1,775 \text{ \AA}$ (соответствуют максимумам на функциях распределения соответствующих R_i).

Изменение длин связей в тетраэдрах под действием «внешнего» катионного окружения вполне удовлетворительно описывают [104] следующими выражениями:

$$R(\text{Mo}—\text{O}) = 1,675 + 0,186 \Sigma S_{\text{внешн.}} \quad (10a)$$

$$R(\text{W}—\text{O}) = 1,632 + 0,272 \Sigma S_{\text{внешн.}} \quad (10b)$$

в которых учитывается вклад от всех координирующих данный атом кислорода «внешних» катионов $S_{\text{внешн.}}$, определенный по соотношению (1). Поскольку известно, что в случае тетраэдров SO_4 множитель перед $\Sigma S_{\text{внешн.}}$ составляет 0,128 Å [104], то можно проследить, как при равных «внешних» воздействиях изменяется длина связи Т—О в ряду $\text{S} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$. При превышении верхней границы длин связей в тетраэдрических анионах происходит увеличение КЧ центрального атома. Этим объясняется малая распространенность тетраэдрических группировок в случае WO_4 . Далее, из приведенных формул (10) следует, что образование «димолибдатных» группировок $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ из двух тетраэдров, за счет обобщения одного атома кислорода, требует возникновения мостиковой связи Mo—O такой длины, которая на практике крайне маловероятна, а формирование «дивольфраматных» анионов представляется вовсе не возможным. Действительно, группировки $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ стабильны лишь в считанных случаях [129], сюда относятся, например, существующие в узких температурных интервалах гексамолибдаты РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3$ [77, 112], MgMo_2O_7 [130], $\text{Ce}_6(\text{MoO}_4)_8(\text{Mo}_2\text{O}_7)$ [30].

Ребра O—O в тетраэдрах MoO_4 имеют длину D от 2,66 до 3,11 Å при среднестатистическом значении 2,882 Å. Расстояния $D(\text{O}—\text{O})$ связаны с величинами соответствующих углов $\alpha(\text{O}—\text{Mo}—\text{O})$ линейной зависимостью (коэффициент корреляции 0,82):

$$D(\text{O}—\text{O}) = 0,25 + 0,024\alpha(\text{O}—\text{Mo}—\text{O}), \text{ Å} \quad (105).$$

В отличие от углов $\alpha(\text{O}—\text{P}—\text{O})$ и $\alpha(\text{O}—\text{S}—\text{O})$ в PO_4 , SO_4 и других полиэдрах, искажение которых хорошо описывается моделью межсвязевого или невалентного межлигандного отталкивания [128], углы $\alpha(\text{O}—\text{Mo}—\text{O})$ и $\alpha(\text{O}—\text{W}—\text{O})$ в тетраэдрах MoO_4 и WO_4 имеют тенденцию к уменьшению при сокращении образующих эти углы связей [104]. При этом в координационную сферу Mo и W часто подключаются дополнительные атомы кислорода из ближайших тетраэдров, причем новые атомы стремятся занять транс-положения относительно наиболее коротких связей Mo—O или W—O исходного полиэдра и «центрируют» его расширяющиеся грани.

Отмеченная особенность искажения тетраэдров и относительно большая величина параметра, характеризующего расстояние между катионами, для Mo и W (см. предыдущий раздел), препятствуют объединению ребер MoO_4 - и WO_4 -тетраэдров с другими координационными полиэдрами, центральными атомами которых являются высоковалентные ($V_m \geq 3$) или двухвалентные катионы, ионный радиус которых не превышает 1 Å. Для сульфат-ионов, напротив, такое объединение ребер достаточно типично.

При увеличении КЧ Mo или W до 5 за счет сближения с атомом O, принадлежащим соседнему полиэдру, часто образуются димеры $[\text{Mo}_2\text{O}_8]$ или $[\text{W}_2\text{O}_8]$, в которых длина общих кислородных ребер сокращена. Чаще всего пятивершинники имеют форму тригональной бипирамиды, в которой, в согласии с теорией [72, 128], ярко выражено транс-влияние аксиальных атомов. Бипирамиды могут иметь общие кислородные ребра уже не только друг с другом, но и с другими полиэдрами [46].

Для октаэдров MoO_6 , вопреки бытующему мнению об их аналогии с WO_6 , характерно статистически достоверно установленное искажение типа 2+2+2 (градация длин связей Mo—O) [112]. На функции распределения $R(\text{Mo}—\text{O})$ выделяются три максимума одинаковой интенсивности при $R=1,707$, 1,928 и 2,282 Å. Из-за нелинейности функции $S(R)$,

и высокой степени искаженности полиэдров ($D_2(R)$), которая определяется соотношением

$$D_2(R) = \left[\frac{1}{CN} \sum_{i=1}^{CN} (1 - R_i/\bar{R})^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

где \bar{R} — средняя по полиэдру длина связи, среднее арифметическое длин связей R по всей совокупности октаэдров $R_m(\text{Mo—O}) = 1,973 \text{ \AA}$ существенно превышает «неискаженное» значение $R_i = 1,905 \text{ \AA}$. Среднее искажение $D_2(R)$ составляет 0,118 [112].

Октаэдры WO_6 не имеют подобных «характеристических» искажений. Для них среднее значение искаженности $D_2(R) = 0,043$ и $R_m = 1,940 \text{ \AA}$ при $R_i = 1,922 \text{ \AA}$. Этот пример очень нагляден, так как он показывает, что оценки размера катионов, полученные при использовании «статистических» межатомных расстояний, в случае сильноискаженных (и притом в разной степени) полиэдров могут не соответствовать экспериментальным данным (в том числе и данным, полученным из формульных объемов изоструктурных соединений).

«Внешняя форма» октаэдров MoO_6 и WO_6 , определяемая длинами их кислородных ребер, как и у соответствующих тетраэдров [104], изменяется в меньшей степени, чем все другие стереохимические параметры полиэдров. Однако, если для MoO_4 характерно одномодальное распределение расстояний $D(\text{O—O})$ по величинам, то в случае MoO_6 при среднем значении $D_m(\text{O—O})$, равном $2,745 \text{ \AA}$, из-за сокращения длин общих с другими полиэдрами кислородных ребер наблюдается уже трехмодальное распределение. Выделяются три максимума при $2,615$, $2,735$ и $2,820 \text{ \AA}$, вклад которых в общее распределение расстояний $D(\text{O—O})$ составляет 19 , 35 и 46% соответственно [112]. Наиболее короткие расстояния $D(\text{O—O})$ отвечают обобщенным ребрам. Чтобы сохранилась средняя по октаэдру длина $D_m(\text{O—O})$, необходимо увеличение длины «свободных» ребер, что проявляется в наличии третьего максимума на кривой функции распределения. Подобное явление отмечено также в случае октаэдров GeO_6 [114].

Средняя длина ребер $D(\text{O—O})$ в октаэдрах WO_6 меняется в сравнительно узких пределах ($2,71$ — $2,77 \text{ \AA}$), тогда как индивидуальные для каждого конкретного полиэдра значения D_i могут составлять от $2,38$ до $3,35 \text{ \AA}$. Причина такого разброса состоит в сокращении длины общих ребер, отражением чего служит появление на кривой функции распределения сателлитного максимума при $2,48 \text{ \AA}$ и «компенсирующего» максимума при больших расстояниях: $D(\text{O—O}) = 3,14 \text{ \AA}$. В целом для октаэдров WO_6 характерно такое искажение внешней формы, при котором имеется шесть укороченных и шесть удлиненных, находящихся в *транс*-положении к первым, кислородных ребер.

Между величинами углов $\alpha(\text{O—W—O})$ и средними арифметическими значениями валентных усилий $\langle S(\text{W—O}) \rangle$ связей, образующих этот угол, имеется сильная линейная корреляция

$$\alpha(\text{O—W—O}) = 51 + 39 \langle S(\text{W—O}) \rangle \quad (12a)$$

с дисперсией $\sim 4^\circ$. Углы $\alpha(\text{O—W—O})$ составляют от 70 до 113° , причем наиболее острые из них опираются на общие ребра полиэдров.

В случае MoO_6 также наблюдается подобная зависимость

$$\alpha(\text{O—Mo—O}) = 62 + 27 \langle S(\text{Mo—O}) \rangle, \quad (12b)$$

характеризующаяся коэффициентом корреляции $0,96$ [112].

Такие особенности изменения стереохимических параметров октаэдров позволяют дать два взаимно согласующихся обоснования малой изменчивости длин кислородных ребер $D(\text{O—O})$ при отсутствии возмущений со стороны дополнительных полиэдров.

1. Увеличение угла между короткими связями и уменьшение угла между длинными связями находится в согласии с моделью межсвязево-

Таблица 2

Средние координационные числа и параметры уравнений (8), (14), (15)
для полизэдов Ln—O [112, 132]

La	n_f	КЧ ₁	КЧ ₂	КЧ ₃	n_p	$K, \text{ \AA}$	$R_1, \text{ \AA}$	$K^f, \text{ \AA}$	$R_1^f, \text{ \AA}$	n'_p
La	0	8,68	8,38	8,31	94	0,354 (1)	2,175 (2)	0,310	2,220	122
Ce	1	8,65	8,41	8,20	27	0,363 (3)	2,137 (3)	0,313	2,189	46
Pr	2	8,62	8,07	8,08	43	0,270 (1)	2,214 (2)	0,316	2,172	59
Nd	3	8,48	7,85	7,97	137	0,346 (1)	2,155 (2)	0,319	2,151	172
Sm	5	8,27	7,80	7,74	45	0,339 (2)	2,101 (2)	0,326	2,114	58
Eu	6	8,21	7,40	7,63	25	0,307 (2)	2,120 (2)	0,329	2,098	46
Gd	7	8,19	7,51	7,52	70	0,298 (1)	2,114 (2)	0,332	2,083	86
Tb	8	7,83	7,19	7,40	21	0,250 (1)	2,146 (3)	0,335	2,077	23
Dy	9	7,65	7,70	7,29	26	0,304 (4)	2,080 (2)	0,338	2,046	25
Ho	10	7,40	7,25	7,18	31	0,320 (2)	2,047 (3)	0,341	2,027	48
Er	11	7,32	7,20	7,07	56	0,385 (1)	1,969 (2)	0,345	2,006	79
Tm	12	7,22	6,92	6,95	24	0,334 (6)	2,010 (3)	0,348	1,996	24
Yb	13	7,16	6,72	6,84	58	0,369 (1)	1,965 (2)	0,351	1,981	78
Lu	14	7,12	6,74	6,73	38	0,371 (2)	1,963 (3)	0,354	1,978	45

Примечание. Принятые обозначения: n_f — число f -электронов у Ln (III); КЧ₁ — среднестатистическое КЧ для совокупности соединений РЭ разных классов со связями Ln—O [132]; КЧ₂ — то же для безводных оксидных соединений [112]; КЧ₃ — вычислено по уравнению (13); n_p и n'_p — число полизэдов, для которых проведен анализ; $K, R_1 (\text{ \AA})$ — индивидуальные значения параметров функции (8); K^f, R_1^f — те же параметры, вычисленные по уравнениям (14) и (15) [112].

го отталкивания [79] и приводит (в силу тригонометрических соотношений) к близким значениям $D(\text{O—O})$ в обоих случаях.

2. Межлигандные невалентные взаимодействия, как и в случае тетраэдров, стремятся «выровняться» длины кислородных ребер.

Для объяснения наблюдаемых искажений октаэдров MoO_6 и WO_6 следует также привлечь факт близости сумм валентных усилий связей Mo—O или W—O, находящихся в транс-положении, к величине 2,0 в. е. [104, 105]. Это указывает на взаимную зависимость длин таких связей (вычисления производятся по уравнению (8)). Так, в октаэдре MoO_6 атом Mo смещается из центра полизэдра к одному из кислородных ребер, при этом два расстояния $R(\text{Mo—O})$ сокращаются от «идеальной» длины $R_1 = 1,905 \text{ \AA}$ до «характеристической» длины $R \approx 1,707 \text{ \AA}$, два расстояния $R(\text{Mo—O})$ от атома молибдена до атомов кислорода противоположного ребра удлиняются приблизительно до $2,282 \text{ \AA}$, оставшиеся длины связей Mo—O возрастают незначительно до $1,928 \text{ \AA}$. В октаэдрах WO_6 смещения атома W из центра полизэдра не столь значительны, катион при этом может смещаться не только к двум атомам кислорода, образующим ребро октаэдра, но и трем атомам кислорода, составляющим грань полизэдра. Соответствующие «короткие» связи $R(\text{W—O})$ имеют длину $1,76 \text{ \AA}$ (длина связи W—O в «идеальном» октаэдре составляет около $1,92 \text{ \AA}$).

Такая модель искажения октаэдров полностью согласуется с данными [128] и хорошо объясняет основные правила сопряжения октаэдров MoO_6 или WO_6 , сформулированные в [128], с позиций совместного применения концепций валентных усилий связей, межсвязевого отталкивания и межлигандных взаимодействий.

При объединении полизэдов MoO_6 или WO_6 друг с другом они группируются таким образом, что смещения их центральных атомов из геометрических центров октаэдров отвечают также модели межкатаионного отталкивания.

Экспериментальных данных о координации атомов кислорода вокруг атомов РЭ пока мало и они пригодны лишь для качественного обобщения.

Для Ln характерен широкий набор разнообразных координационных полизэдов с КЧ от 6 до 12 [131]. В табл. 2 приведены «средние» КЧ, найденные на основании статистических данных для всей совокупности

Известных авторам [132] структур, в которых атомы РЗЭ координированы только атомами кислорода, в том числе и входящими в органические молекулы-комплексообразователи. Здесь же указаны «средние» КЧ в собственно оксидных структурах, не содержащих молекулы воды [112]. Как правило, в гидратах КЧ приблизительно на единицу выше, чем в безводных соединениях, безотносительно к числу молекул H_2O .

В табл. 2 приведены также эмпирические параметры, входящие в выражение (8) для валентных усилий связей $\text{Ln}-\text{O}$ [112].

Нижняя граница межатомных расстояний $\text{Ln}-\text{O}$ определяется длинами связей, имеющими валентное усилие $S_{\max} = 0,67$ в. е. (значения $R(\text{Ln}-\text{O})$ могут быть определены по соотношению (8)). Такое значение валентного усилия S_{\max} соответствует гипотетической ситуации, когда атом кислорода окружен только тремя катионами РЗЭ (и никакими другими атомами). Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии таких фрагментов в структурах. Весьма распространенным является тетраэдрическое окружение атома О атомами Ln [133], чему соответствует значение $S = \frac{3}{4} = 0,5$ в. е. При этом КЧ катионов РЗЭ может изменяться от 6 до 8 [105, 112]. При более высоких КЧ атомов РЗЭ такие фрагменты уже не образуются.

Изменение стереохимических параметров кислородных полизедров LnO_n в целом удовлетворительно описывается в рамках метода Гиллепси [79], но в структурах сложных оксидов с тяжелыми катионами искажения полизедров часто определяются особенностями межкатионной геометрии [119]. Примечательно нивелирование «гадолиниевого излома» во многих рядах подобных соединений [104], особенно при невысоком содержании Ln.

Имеется линейная зависимость между КЧ Ln в безводных оксидных соединениях и числом f -электронов (n_f) иона Ln^{3+} :

$$CN^f = 8,31(1) - 0,11(3)n_f \quad (13)$$

(коэффициент корреляции составляет $-0,95$). Результаты расчетов КЧ по уравнению (13) представлены в табл. 2. Параметры K в уравнении (8), описывающем валентные усилия связей $\text{Ln}-\text{O}$, имеют слабую линейную корреляцию с числом f -электронов (n_f)

$$K^f = 0,310 + 0,003n_f \quad (14)$$

В то же время, если воспользоваться величинами K^f , вычисленными по соотношению (14), и по экспериментальным межатомным расстояниям $R(\text{Ln}-\text{O})$ определить коэффициенты R_1^f , то окажется, что последние связаны с n_f зависимостью

$$R_1^f = 2,220(6) - 0,027(9)n_f^{0,85(3)} \quad (15)$$

(коэффициент корреляции составляет $-0,9998$). Вычисленные по (14) и (15) значения K^f и R_1^f также приведены в табл. 2. С их помощью, воспользовавшись уравнением

$$R_0 = R_1^f - K^f \ln S_0, \quad (16)$$

Можно оценить средние межатомные расстояния R_0 и допустимые пределы изменения длин связей $\text{Ln}-\text{O}$ для любого КЧ атомов РЗЭ. Для этого требуется определить по формуле (1) среднее валентное усилие связей S_0 для соответствующей координации РЗЭ или подставить в выражение (16) приведенное выше значение «критического» валентного усилия S_{\max} . При вычислении параметров элементарных ячеек соединений интерполяционными или экстраполяционными методами [105], наилучнее использовать длины связей $\text{Ln}-\text{O}$, вычисленные по соотношению (16), чем ионные радиусы [106].

Совокупность приведенных выше данных, характеризующих особенности стереохимии Mo(VI), W(VI) и Ln(III) в структурах оксидных соединений, позволяет выработать кристаллохимический подход к объяснению химического состава, строения и свойств кристаллических фаз в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$.

III. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ Ln_2O_3 — ЭO_3

При конденсации Mo- и W-полиэдров в конечные или бесконечные образования (димеры, ленты, слои и т. п.) химический состав последних определяется КЧ центральных атомов в исходных полиэдрических «заготовках» и способом их взаимного сочетания. Что касается катионов РЗЭ, то при высоком содержании Ln в оксиде следует с большой вероятностью ожидать стабилизации катионных тетраэдров Ln_4O вокруг атомов кислорода, не участвующих в образовании $[\text{MoO}_6]$ - и $[\text{WO}_6]$ -радикалов. Тетраэдры Ln_4O также могут объединяться друг с другом. Комбинируя различные структурные единицы при условии соблюдения общей электронейтральности модельного кристалла, можно прогнозировать образование соответствующих соединений [112]. Из множества гипотетических образований необходимо отобрать невозможные или маловероятные, опираясь на известные стереохимические и статистические данные. Определенные ограничения налагает и правило функциональной экономии [104], указывающее на образование устойчивых кристаллических структур из минимального числа принципиально разных по строению фрагментов.

Единственно возможным типом радикала при октаэдрической координации атомов Mo и W и взаимной изолированности октаэдров является радикал $[\text{ЭO}_6]$. Фрагмент $[\text{ЭO}_5]$ может формироваться несколькими способами, первым из которых является обособление пятивершинников ЭO_5 . Два других способа сводятся к обобщению элементов октаэдров: происходит либо попарное связывание двух полиэдров ЭO_6 по ребрам, либо обобществление кислородных вершин каждого октаэдра с двумя соседними ($[\text{ЭO}_5] = \text{ЭO}_{4/1}\text{O}_{2/2}$). В последнем случае дополнительным ограничением оказывается требование расположения «мостиковых» атомов кислорода в *цис*-положении друг к другу [128] (см. также [105]). Имеется также несколько способов организации радикала $[\text{ЭO}_4]$. Это могут быть изолированные друг от друга тетраэдры ЭO_4 , спаренные пятивершинники или образованные ими цепочки ($[\text{ЭO}_5] = \text{ЭO}_{3/1}\text{O}_{2/2}$) и, наконец, системы из октаэдров, объединяющихся друг с другом за счет четырех кислородных вершин каждый ($[\text{ЭO}_4] = \text{ЭO}_{2/1}\text{O}_{4/2}$). В последнем случае возможно образование плоских слоев, в которых каждый полиэдр связан с четырьмя соседними через общие вершины; формирование зигзагообразных цепочек при обобщении кислородных ребер у октаэдров и образование бесконечных лент, в которых каждый октаэдр связан с двумя соседними через вершины и с одним через общее ребро.

Разумеется, при наличии в кристаллической структуре более одного кристаллографического сорта Э (Э=Mo, W), состав или особенности строения фрагментов $[\text{ЭO}_n]$ могут быть более разнообразными. Например, радикал $[\text{Э}_2\text{O}_7]$ может быть получен не только путем обобщения кислородных вершин пары тетраэдров (что маловероятно в случае MoO_4 и невозможно в случае WO_4), но и в результате объединения тетраэдров ЭO_4 и октаэдров ЭO_6 . Суммарная формула $[\text{ЭO}_4]$ может быть результатом сопряжения четырех октаэдров ЭO_6 в изолированный тетрамер: $[(\text{ЭO}_{3/1}\text{O}_{2/2}\text{O}_{1/3} \cdot \text{ЭO}_{2/1}\text{O}_{2/2}\text{O}_{2/3})_2]$ [104]. Усложнение радикала снижает вероятность его существования.

Выше мы рассмотрели способы вхождения атомов кислорода в радикалы $[\text{ЭO}_n]$. Помимо этого кислородные атомы могут быть связанными только с редкоземельными катионами (не менее, чем с четырьмя) и образовывать радикалы $[\text{Ln}_4\text{O}]$. Простейший из них — тетраэдр $[\text{Ln}_4\text{O}]$. Выше отмечалось, что катионы Э=Mo, W имеют близкие к Ln «радиусы несвязевых межкатионных взаимодействий». Это обстоятельство способствует образованию флюоритоподобных или топологически близких к флюориту структур молибдатов и вольфраматов РЗЭ состава $\text{Ln}_p\text{Э}_m\text{O}_n$, где $p:m \geq 0,67$.

Таблица 3

Модели строения фаз в системах Ln_2O_3 — EO_3 [112]

Анион	Катион		
	Ln^{3+}	$[\text{Ln}_2\text{O}]^{4+}$	$[\text{LnO}]^+$
$[\text{EO}_6]^{6-}$	Ln_2EO_6 1:1 4	$(\text{Ln}_2\text{O})_3 (\text{EO}_6)_2$ 3:2 +	$(\text{LnO})_6 (\text{EO}_6)$ 3:1 1
$[\text{EO}_{11}]^{10-}$	$\text{Ln}_{10} (\text{EO}_{11})_3$ 5:6 + (?)	$(\text{Ln}_2\text{O})_5 (\text{EO}_{11})_2$ 5:4 —	$(\text{LnO})_{10} (\text{EO}_{11})$ 5:2 1
$[\text{EO}_5]^{4-}$	$\text{Ln}_4 (\text{EO}_5)_3$ 2:3 1	$(\text{Ln}_2\text{O}) (\text{EO}_5)$ 1:1 2	$(\text{LnO})_4 (\text{EO}_5)$ 2:1 +
$[\text{EO}_9]^{6-}$	Ln_2EO_9 1:2 1	$(\text{Ln}_2\text{O})_3 (\text{EO}_9)_2$ 3:4 —	$(\text{LnO})_6 (\text{EO}_9)$ 3:2 +
$[\text{EO}_4]^{2-}$	$\text{Ln}_2 (\text{EO}_4)_3$ 1:3 5	$(\text{Ln}_2\text{O}) (\text{EO}_4)_2$ 1:2 +	$(\text{LnO})_2 (\text{EO}_4)$ 1:1 3
$[\text{EO}_7]^{2-}$	$\text{Ln}_2 (\text{EO}_7)_3$ 1:6 1	$(\text{Ln}_2\text{O}) (\text{EO}_7)_2$ 1:4 0	$(\text{LnO})_2 (\text{EO}_7)$ 1:2 0

Примечание. В каждой клетке во второй строке указано соотношение оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3:m \text{ EO}_3$. Число в третьей строке обозначает число расшифрованных структурных типов; знак «+» указывает на возможность образования данной структуры, знак «0» — на невозможность. Прочерк означает, что соединение не обнаружено.

Состав радикалов $[\text{Ln}_q\text{O}]$ определяется способом сочленения тетраэдров $[\text{Ln}_4\text{O}]$ и эмпирическими правилами кристаллохимии. Если обозначить через a , b и c количество связанных друг с другом тетраэдров в каждом пространственном измерении, то общая формула радикала принимает вид $[\text{Ln}_{(1+a+b+c+ab+bc+ca+abc)/2abc}\text{O}]$. Правило баланса валентностей делает невозможным образование бесконечного в двух измерениях слоя при толщине последнего в два тетраэдра $[\text{Ln}_4\text{O}]$, если Ln имеет степень окисления 3+. Напротив, слой с $a=b=\infty$ и $c=1$ состава $[\text{LnO}]$ может существовать. Элементом такого слоя является бесконечная колонка состава $[\text{Ln}_2\text{O}]$ с параметрами $a=\infty$, $b=c=1$. Правилу экономии отвечает и «двойная» колонка состава $[\text{Ln}_3\text{O}_2]$ с $a=\infty$, $b=2$, $c=1$. Более сложные способы соединения друг с другом тетраэдров $[\text{Ln}_4\text{O}]$ приводят к значительному нарушению правила экономии и их, следовательно, можно не рассматривать.

Рассмотрим простейшие комбинации, в которых анионные радикалы $[\text{EO}_n]$, катионные фрагменты $[\text{Ln}_q\text{O}]$ и «свободные» Ln находятся в соотношениях, обеспечивающих общую электронейтральность соединения. Результаты таких исследований приведены в табл. 3 [112]. Эти данные полезно сопоставить с данными табл. 1, где перечислены известные структурные типы двойных соединений в системах Ln_2O_3 — EO_3 . Химические формулы «модельных» соединений позволяют описать большинство фаз, обнаруженных в системах. Наиболее широкой распространенностью, максимальным структурным разнообразием и высокой температурной устойчивостью обладают те соединения, с которых функциональная простота структурных единиц сочетается с «кристаллографическим» соотношением стехиометрических коэффициентов в химических формулах. В таких случаях анионобразующие элементы EO могут наравне с катионами Ln образовывать устойчивые катионные остовы структур, а могут и выполнять, вместе со своим ближайшим кислородным окружением, роль объемных единиц, создающих мотив структуры. Так, например, октаэдры EO_6 в структурах D_{12}EO_6 включаются в катионный остов (тип III), а также образуют двухслойные укладки сеток с треугольными 3^6 (тип V), квадратными 4^4 (тип IV) и смешанными $3^3 \cdot 4^2$ (тип VI) ячейками [41].

В другом характерном семействе $\text{Ln}_2(\text{ЭO}_4)_3$, изолированные тетраэдрические анионы ЭO₄ либо играют самостоятельную структурообразующую роль, если в состав соединений входят РЗЭ конца ряда, либо вместе с начальными членами этого ряда формируют флюоритоподобный катионный остов в нескольких разновидностях структуры шеелита [71].

Предложенный прием моделирования можно распространить и на соединения более сложного химического состава, содержащие дополнительные катионы [104, 105]. По аналогии с наукой о живой природе можно ввести понятие «кристаллохимической ниши» [112], которое указывает на возможность реализации той или иной кристаллической структуры в зависимости от индивидуальных особенностей неорганических «строительных единиц».

IV. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Ниже рассмотрены физико-химические и некоторые другие зависящие от структуры свойства соединений в системах Ln_2O_3 —ЭO₃. Имеющуюся информацию о строении этих соединений можно подразделить на четыре группы фактов.

1. Во всех системах образуются «средние» молибдаты и вольфраматы РЗЭ, имеющие тот же состав $\text{Ln}_2(\text{ЭO}_4)_3$, что и другие соединения с тетраэдрическими анионами, центральные атомы которых Э принадлежат VI группе Периодической системы [134].

2. Все РЗЭ образуют соединения состава $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$. В [135] описаны подобные оксителлураты(VI) РЗЭ.

3. В областях систем, богатых Ln_2O_3 , образуются фазы флюоритоподобного строения.

4. В системах Ln_2O_3 —ЭO₃ имеется большая группа соединений различного состава, в образовании которых участвует лишь ограниченное число представителей ряда РЗЭ.

1. Полиморфизм $\text{Ln}_2(\text{ЭO}_4)_3$

По своим физико-химическим свойствам соединения $\text{Ln}_2(\text{ЭO}_4)_3$ подразделяются на три основные группы. В так называемых C-, L- и A-семействах кислородная координация катиона РЗЭ составляет соответственно 6, 7 и 8, возрастая с увеличением размера Ln. Свойства молибдатов и вольфраматов изменяются параллельно. Исключением является отсутствие у $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ структур с семерной кислородной координацией Ln.

Вследствие «лантаноидного» сжатия формульный объем (V/Z) соединений сходного строения в каждой группе плавно уменьшается с увеличением порядкового номера РЗЭ. Морфотропный переход к следующей группе сопровождается скачкообразным возрастанием V/Z, что обусловлено различным количеством и размером пустот в каркасах структур



Здесь цифры в квадратных скобках означают КЧ атома Ln, а знак \square — вакантный узел катионного остова.

Параметры решеток и V/Z изменяются плавно без «гадолиниевого излома». При увеличении порядкового номера РЗЭ температуры плавления рассматриваемых соединений (за исключением Ce) возрастают, а температуры превращений в более высокотемпературные модификации понижаются, что согласуется с изменением КЧ в ряду РЗЭ (см. табл. 2). Кроме того, верхняя граница устойчивости соединений с КЧ 6 у представителей конца ряда должна возрастать также вследствие дополнительной стабилизации октаэдров LnO_6 в идеально сбалансированной структуре C-типа при высоких температурах [104] (рис. 2). Последовательность структурных перестроек, происходящих при нагревании, отве-

чает правила улучшения сбалансированности структуры, которое качественно выражается в уменьшении величин $D_2(\bar{S})$, определяемых по формуле (11) для значений pO , вычисляемых по (2) [104].

Полиморфные переходы в рамках одной структурной группы соединений состава $Ln_2(\mathcal{EO}_4)_3$ можно классифицировать как процессы смещения или упорядочения. При смещениях достигается выигрыш в степени заполнения кристаллического пространства, например $C \rightarrow C1$, $L \rightarrow L1$. Простота организации более высокотемпературной «неискаженной» модификации и ее высокая симметрия допускают несколько равноценных путей деформации структуры. Это необходимое условие для проявления кристаллами свойств сегнетоэластиков, а при утрате центров симметрии и сегнетоэлектриков. Статистические данные свидетельствуют, что для тетраэдрических анионов MoO_4 при обычных температурах не характерна высокая симметрия локального окружения [105, 112].

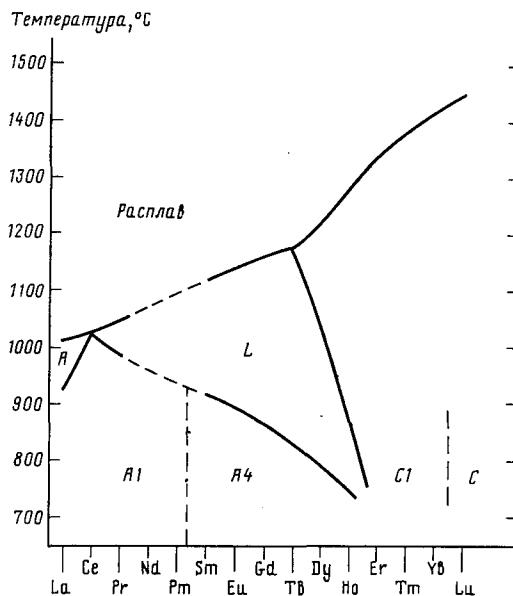


Рис. 2. Температурные области существования полиморфных модификаций $Ln_2(MoO_4)_3$

Другой причиной подобных смещений атомов по отношению к исходной «высокотемпературной» структуре является стремление шестивалентных Mo и особенно W увеличивать свою координацию при неравномерном окружении тетраэдров \mathcal{EO}_4 высокозарядными катионами, что находит отражение в уравнениях (10). Например, у $\frac{2}{3}$ атомов W в вольфрамате европия (тип A3) КЧ возрастает до 5 [62].

Следующим типом превращений, происходящих в рамках одной структурной основы, является упорядочение разносортных частиц, в том числе и вакансий. Оно протекает по диффузионному механизму, причем определенные кристаллографические направления оказываются предпочтительными. На практике часто удается получить структуры, упорядоченные разным способом. Примером могут служить шеелитоподобные фазы (семейство A). Тип упорядочения может зависеть и от способа получения фазы, и от ее предыстории, и от наличия в составе соединения примесных атомов.

2. Полиморфизм $Ln_2\mathcal{EO}_6$

Предложенная схема полиморфизма является результатом систематических исследований [27, 41—52]. Анализ морфотропных переходов в этом семействе позволяет выявить основные закономерности изменения строения наиболее устойчивых модификаций (рис. 3).

Изменение кислородной координации в ряду катионов РЗЭ незначительно, КЧ лежит в пределах 8–7, уменьшаясь от La к Lu. В структурах промежуточных членов ряда реализуются оба КЧ. Координационное число анионобразующего элемента ($\mathcal{E}=\text{Mo, W}$) в том же ряду проявляет тенденцию к повышению от 4 (тип X) через 5 (тип II) к 6 (типы III–VII). При этом для Mo в оксимолибдатах характерны более низкие КЧ, чем для W в оксивольфраматах. В ряду La–Lu и при переходе от оксимолибдатов к оксивольфраматам можно выделить такие изменения строения соединений, при которых понижается степень взаимного связывания катионных тетраэдров $[\text{Ln}_4\text{O}]$ — остаточных звеньев родоначальной флюоритовой структуры. Речь идет о следующих переходах: бесконечный в двух измерениях слой $[\text{LnO}]$ в $\text{X} \rightarrow$ сдвоенная лента $[\text{Ln}_3\text{O}_2]$ в $\text{II} \rightarrow$ бесконечная колонка $[\text{Ln}_2\text{O}]$ в $\text{VII} \rightarrow$ не участвующий в образовании радикала $[\text{Ln}_q\text{O}]$ катион Ln^{3+} в III–VI.

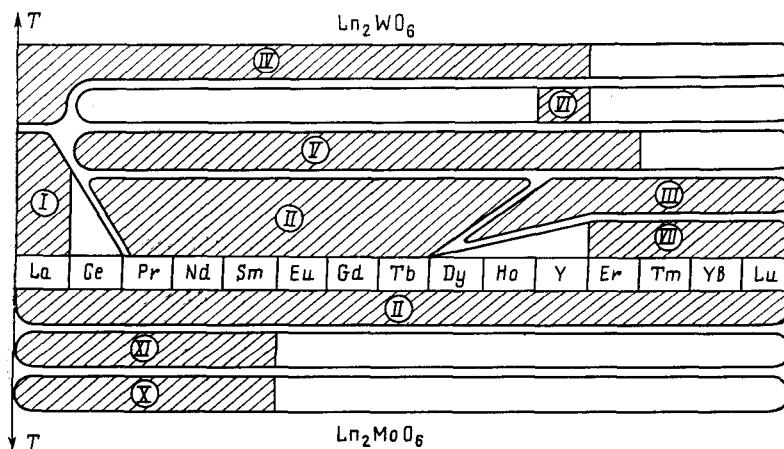


Рис. 3. Схема полиморфизма $\text{Ln}_2\mathcal{E}\text{O}_6$

Флюоритоподобные катионные остовы характерны для структур большинства низкотемпературных модификаций, тогда как строение известных высокотемпературных форм IV–VI обусловлено укладкой крупных изолированных друг от друга октаэдрических анионов WO_6 .

Фазовые переходы между различными модификациями $\text{Ln}_2\mathcal{E}\text{O}_6$ являются реконструктивными. Обратимые и легко осуществляемые превращения структур $\text{V} \rightleftharpoons \text{VI} \rightleftharpoons \text{IV}$ сводятся к последовательным сдвигам части оксианионов WO_6 в рамках слоя и к незначительным перемещениям редкоземельных катионов [41]. Примечательно, что все три высокотемпературные формы оксивольфраматов ацентричны, тогда как низкотемпературные полиморфные модификации имеют центросимметричное строение. Взаимные превращения низкотемпературных модификаций протекают по более сложным путям, но так же умозрительно их раскладывают на последовательность «элементарных» подвижек катионов РЗЭ и \mathcal{E} с шагом, не превышающим типичное межкатионное расстояние 4 \AA [46, 48].

В каждой группе изоструктурных соединений по мере приближения к крайним членам ряда обнаруживается все больше признаков предстоящей смены структурного типа, когда увеличивается напряженность контактов типа $\text{O} \dots \text{O}$ или $\text{M} \dots \text{M}'$ (M — катион). Именно из-за существенного сокращения длины одного из реберных контактов $\text{Ln} \dots \text{W}$ полиэдров WO_6 и LnO_7 при переходе к РЗЭ конца ряда вместо расширения области стабильности структур типа V, где в окружении катионов Ln обоих сортов имеется по семь ближайших атомов кислорода, наблюдается расширение температурного интервала существования формы III с КЧ 8.

Важной структурной особенностью большинства полиморфных модификаций Ln_2EO_6 является присутствие в них атомов РЗЭ по крайней мере двух кристаллографических сортов, причем в ряде случаев с различными типами кислородной координации. Это дает возможность «управлять» протяженностью температурных областей устойчивости фаз при переходе от собственно двойных оксидов к твердым растворам на их основе [27].

3. Флюоритоподобные соединения в системах Ln_2O_3 — EO_3

Наиболее противоречива интерпретация фазовых соотношений в системах Ln_2O_3 — EO_3 в области высокого содержания редкоземельных компонентов (выше 60 мол. %). Образуются соединения нескольких типов, для которых общим является наличие структурного прообраза флюорита, CaF_2 . Если Ln, особенно из числа РЗЭ начала ряда, в оксидных соединениях свойственна восьмерная кислородная координация (см. табл. 2), то Mo и W для реализации КЧ от 4 до 6 требуется определенная перестройка исходной структуры флюорита для обеспечения свойственного этим элементам окружения. При этом могут происходить смещения анионов из позиций в центрах катионных тетраэдров к треугольным граням последних, образование анионных вакансий и локальные смещения атомов в неупорядоченных фазах.

При рассмотрении соответствия между химическим составом фазы и ее кристаллохимической природой можно представить себе несколько ситуаций.

1. Атомы каждого сорта нацело заселяют те или иные правильные системы точек в структуре соединений. При полном упорядочении, за исключением особых случаев «фазы вычитания» или «внедрения», образуются соединения, обладающие четко выраженной стехиометрией с довольно узкими областями гомогенности.

2. Имеет место анионное разупорядочение, когда количество посадочных мест для анионов, определяемое кратностью правильной системы точек пространственной группы кристалла, превышает фактическое число анионов, соответствующее химической формуле соединения. Из-за отсутствия части анионов в структуре вследствие теплового движения возможна миграция оставшихся анионов между кристаллографическими позициями, принадлежащими одной и той же правильной системе точек. Такой механизм наиболее вероятен при высоких температурах. При статистическом размещении анионов и вакансий в одних и тех же позициях вполне реальны ситуации, когда катионы разных сортов Ln и Э будут иметь свойственную им кислородную координацию.

3. Наконец, при очень высоких температурах (выше 1400° С) из-за сильного теплового движения атомов происходит нивелирование кристаллохимической индивидуальности катионов, в результате чего они статистически распределяются по узлам исходной структуры-прообраза. Привычные кристаллохимические закономерности, обнаруживаемые при обычных температурах, тут, видимо, начинают терять смысл (см. рис. 1).

Из большого числа приведенных в табл. 1 «флюоритоподобных» фаз лишь структуры $\text{Ln}_6\text{EO}_{12}$ (ромбоэдрическая форма) и $\text{Ln}_{10}\text{EO}_{24}$ охарактеризованы надежно. Кроме того, исследования при высоких температурах показали, что соединения $\text{Ln}_6\text{EO}_{12}$ образуют широкие области гомогенности на основе кубической структуры флюорита вблизи температур плавления. Образование таких фаз при невысоких температурах (1000—1200° С) на начальных этапах синтеза, по-видимому, можно связать с особенностями протекания твердофазных реакций в системах, в состав компонентов которых входят катионы с близкими «радиусами» чесвязевых межкатионных взаимодействий». Подобные лабильные фазы можно расценивать как своеобразные промежуточные «активированные комплексы». Например, в системе La_2O_3 — WO_3 кубический оксивольфрамат состава $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ термодинамически стабилен лишь выше 1900° С (рис. 1), но при синтезе из оксидов при температурах ниже 1400° С в

результате отжига реакционной смеси в течение 5—20 ч образуется однодофазный продукт, характеризующийся аналогичной рентгенограммой.

Соединения ориентированного состава $7\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{ЭO}_3$, подобно фазам в системе Ce_2O_3 — CeO_2 [136], в действительности представляют собой смеси по-разному упорядоченных фаз близкой стехиометрии с довольно-сложными сверхструктурами [29].

4. Соединения других составов

В структурах полимолибдатов и поливольфраматов РЗЭ, т. е. соединений состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{ЭO}_3$, где $n > 3$, начинают заметно сказываться стереохимические различия координированных атомами кислорода Mo и W. Химические составы поливольфраматов и полимолибдатов различны. Единственный тип поливольфраматов, $\text{Ln}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$, обладает «бронзоидным» строением, которое представляет собой сложную вязь пяти-, шести- и семивершинников WO_n , каждый из которых связан с двумя себе подобными общими аксиальными кислородными вершинами. Такая структура проявляет определенное сходство с политанталатами [76].

Полимолибдаты неожиданно часто обладают структурами, в состав которых входят димеризованные тетраэдры, причем группы $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ могут быть значительно удалены от других анионов Mo—O. Температурные области устойчивости соединений $\text{Ln}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3$, образующихся в равновесных условиях при температурах порядка 650—720°C, крайне узки (порядка 30—70°C) [77]. Интересной особенностью этих объектов является легкость гидратации закаленных образцов (закаливание проводят для предотвращения их разложения при охлаждении). Эта легкость обусловлена присутствием в их структуре крупных полостей, объединенных в единую систему каналов [76]. Захваченные молекулы воды увеличивают КЧ атомов РЗЭ с 8 до 9, что стабилизирует структуру моногидрата. Обводненные крупные кристаллы могут храниться без изменений по крайней мере 15 лет [76]. При нагревании координационная вода удаляется при $\sim 280^\circ\text{C}$, после чего соединение разлагается при $\sim 450^\circ\text{C}$ на тетрамолибдат и MoO_3 ; при дальнейшем увеличении температуры оно вновь образуется, на этот раз в области его термодинамической устойчивости [112].

В структурах тетрамолибдатов тяжелых РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ димолибдатные ионы уже не играют самостоятельной роли, они достраиваются соседними тетраэдрами MoO_4 до пятивершинников, что в итоге приводит к появлению радикала $[\text{Mo}_4\text{O}_{15}]$ [75]. Тетрамолибдаты РЗЭ середины ряда содержат изолированные тетраэдры MoO_4 и сложные полимерные радикалы состава $[\text{Mo}_8\text{O}_{29}]$, образованные тетраэдрами, пятивершинниками и октаэдрами MoO_n [76]. Для РЗЭ начала ряда характерно образование тетрамолибдатов, в структурах которых имеются изолированные группы MoO_4 и полимерные цепочки состава $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$, построенные из тетраэдров и октаэдров [74].

Вольфраматы, напротив, шире представлены при соотношении исходных оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{ЭO}_3 > 1 : 3$. В своем составе они имеют октаэдрические группировки WO_6 . Этот факт хорошо согласуется с изложенными выше взглядами на большую склонность W(VI) по сравнению с Mo(VI) к образованию высококоординированных соединений под действием «внешнего» катионного окружения. Большое разнообразие способов искажения октаэдров WO_6 и типов их связывания также способствуют образованию в системах различных фаз (рис. 1).

Изменение температурных областей устойчивости подобных структур также коррелирует со степенью искажения входящих в их состав координационных полизэдров.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При всем разнообразии типов кристаллического строения молибдатов и вольфраматов РЗЭ и широком диапазоне варьирования КЧ у Э (от 4 до 7) и у Ln (от 6 до 11), существует глубинная взаимосвязь меж-

ду КЧ катионов и их относительным содержанием в конкретных структурах [112]. На рис. 4 представлены изменения «средних» валентных усилий связей \bar{S}_M в структурах соединений с РЭЭ начала, середины и конца ряда. В качестве \bar{S}_M использовано средневзвешенное значение индивидуальных \bar{S} , найденных согласно (1):

$$\bar{S}_M = \left[\sum_i (n_i V_{M_i}) / CN_i \right] / \sum_i n_i,$$

где V_{M_i} , CN_i , n_i — соответственно формальная валентность, КЧ и кратность положения в структуре каждого из кристаллографически различных сортов катионов независимо от их химической природы. На оси абсцисс на рис. 4 отложен «обобщенный кислородный индекс» α , определяемый величиной отношения количества атомов кислорода в химической формуле оксида к общему числу катионов. Для $\text{Ln}_p\text{Э}_m\text{O}_n$ величина α равна отношению $n/(p+m)$, в частности, для $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$ $\alpha=2,0$. Использование индекса α позволяет сопоставлять свойства соединений различных составов, образующихся в одной физико-химической системе [112].

Характер изменения \bar{S}_M в зависимости от α , подобный приведенному на рис. 4, обнаружен [112] для самых различных псевдобинарных систем

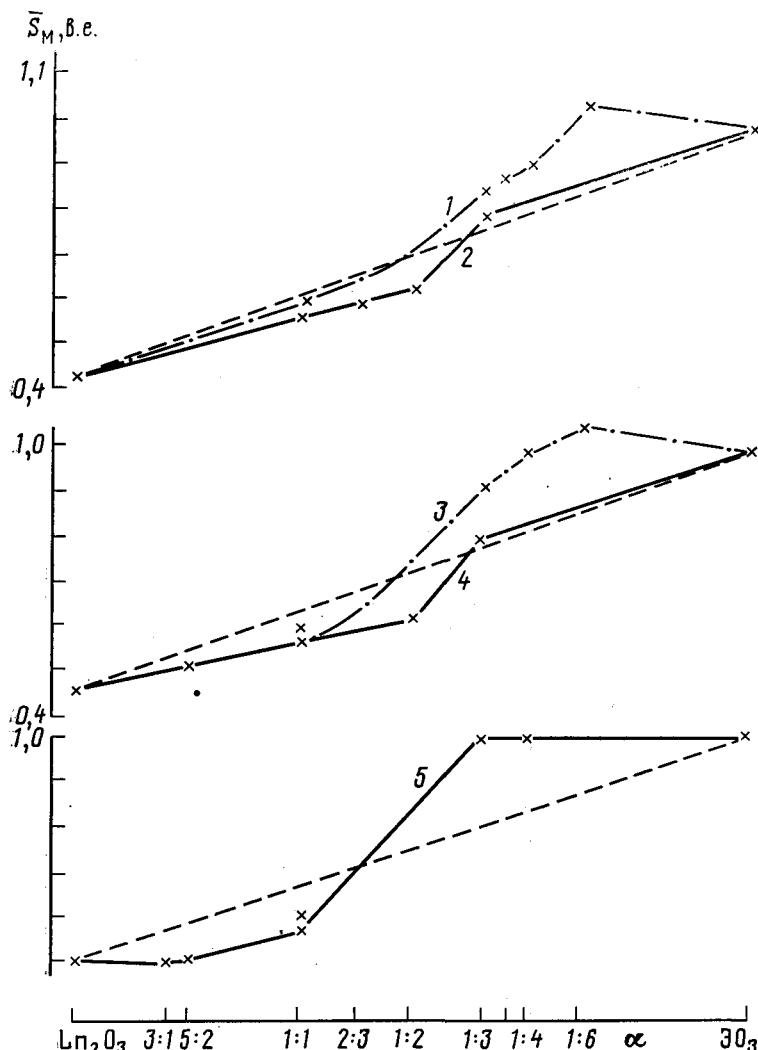


Рис. 4. Изменение величин \bar{S}_M в зависимости от кислородного индекса α в структурах соединений, образующихся в системах: 1 — $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$; 2 — $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$; 3 — $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$; 4 — $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$; 5 — $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$

с несколькими промежуточными соединениями известного кристаллического строения, в том числе и типа $M_2\text{EO}_4-\text{Ln}_2(\text{EO}_4)_3$, где M щелочной элемент от Li до Cs . В случае образования соединением нескольких полиморфных модификаций отклонения \bar{S}_M высокотемпературных форм от прямой линии, связывающей значения \bar{S}_M исходных компонентов, уменьшаются.

Если в состав компонентов систем входят сильно отличающиеся по электроотрицательности катионы, то рассматриваемые зависимости обычно приобретают S -образную форму (рис. 4). В случае же двойных солевых систем типа $M_2\text{EO}_4-\text{Ln}_2(\text{EO}_4)_3$ кривые монотонны.

Зависимости от α средних для каждого сорта катионов значений КЧ и величин R_1^0 также имеют плавный характер (рис. 5) [104]:

$$R_1^0 = R_1^0 + K \ln \left[\left(\sum_{i=1}^{CN} S_i^0 \right) / V_M \right],$$

где R_1^0 — «среднестатистическая» величина эмпирического параметра из выражения (8), а S_i^0 — вычисленные с ее использованием валентные усилия.

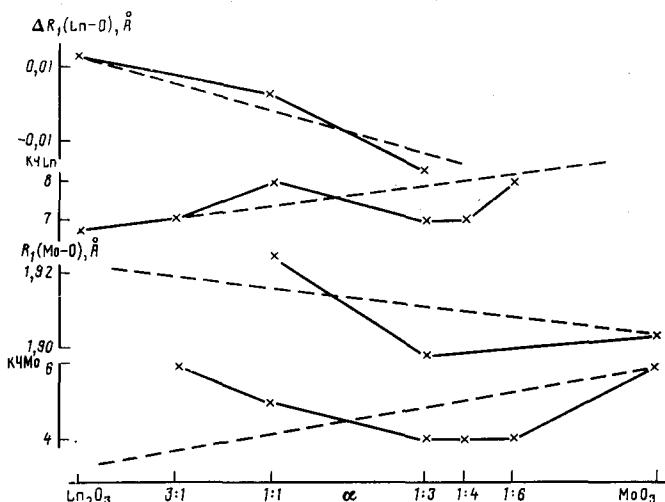


Рис. 5. Зависимость средних КЧ и R_1 в структурах соединений середины ряда РЗЭ (мolibдаты) от кислородного индекса

Можно предположить, что ход изображенных на рис. 4, 5 кривых отражает конкуренцию катионов за долю связевой электронной плотности, предоставляемой анионами. Поэтому представляется целесообразным совместно рассматривать результаты, получаемые при использовании как модели валентных усилий связей, так и других методов теоретической и экспериментальной химии, причем на широком круге объектов. Это могло бы способствовать более четкому установлению границ применимости модели валентных усилий, обладающей высокой предсказательной способностью. Например, введя предположения о способе чередования катионов и о межкатионных расстояниях в структуре Nd_2MoO_6 , удалось теоретически определить геометрические характеристики полиэдров NdO_8 и MoO_4 примерно с той же точностью, что и в эксперименте [51].

На наш взгляд, изложенный в настоящем обзоре материал будет несомненно полезен при компьютерном моделировании структур неорганических оксидных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gleitzer C.//J. Less-Common Met. 1977. V. 51. P. 215.
2. Brixner L. H.//Rev. chim. Miner. 1973. V. 10. S. 47.
3. Kuribayashi K., Yoshimura M., Ohta T., Sata T.//J. Amer. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 644.
4. Borchardt H. J.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 504.
5. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono J. M.//J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 363.
6. Chang L. L. J., Phillips B.//Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1792.
7. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono J. M.//J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 1805.
8. Тюшевская Г. И., Афонский Н. С., Спицын В. И.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. С. 859.
9. Foex M.//Bull. Soc. chim. France. 1967. N 10. P. 3696.
10. Роде Е. Я., Балагина Г. М., Иванова М. М., Карпов В. Н.//Журн. неорг. химии. 1968. Т. 13. С. 1451.
11. Тимченко Т. И., Петушкиова Л. В., Победимская Е. А., Пашкова А. В.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 575.
12. Иванова М. М., Балагина Г. М., Роде Е. Я.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 914.
13. McCarthy G. J., Fisher R. D., Johnson G. G., Gooden C. E.//NBS (USA) Spec. Publ. 1972. No. 364. P. 397.
14. Brixner L. H., Sleight A. W.//Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 1269.
15. Яновский В. К., Воронкова В. И.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. С. 91.
16. Яновский В. К., Воронкова В. И.//Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 579.
17. Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F., Foex M.//Compt. rend. C. 1974. Т. 279. P. 863.
18. Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F.//High Temper.-High Press. 1975. V. 7. P. 227.
19. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M.//Rev. Intern. Hautes Temper. Refract. 1975. Т. 12. P. 215.
20. Yoshimura M., Morikawa H., Miyake M.//Mater Res. Bull. 1975. V. 10. P. 1221.
21. Yoshimura M.//J. Amer. Ceram. Soc. 1977. V. 60. P. 77.
22. Yoshimura M., Rouanet A.//Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 151.
23. Yoshimura M., Courtes J., Foex M.//J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 415.
24. Яновский В. К., Воронкова В. И.//Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 604.
25. Яновский В. К., Воронкова В. И.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. С. 416.
26. Балашов В. Л., Лыкова Л. Н., Ковба Л. М., Евдокимов А. А.//Журн. неорг. химии. 1985. Т. 30. С. 2132.
27. Тюлин А. В. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИРЕА, 1986. 210 с.
28. Белов Н. В., Илюхин В. В., Калинин В. Р., Невский Н. Н. Расшифровка структур соединений с неизвестной формулой. М.: Наука, 1982. 144 с.
29. Summerville E., Drennan J., Bevan D. J. M.//J. Phys. (Paris). 1977. V. 7. P. 73.
30. Gatehouse B. M., Same R.//J. Solid State Chem. 1978. V. 25. P. 115.
31. Fallon G. D., Gatehouse B. M.//Ibid. 1982. V. 44. P. 156.
32. Bevan D. J. M., Drennan J., Rossel H. J.//Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. P. 2991.
33. Ефремов В. А., Тюлин А. В., Трунов В. К.//Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 673.
34. Тюлин А. В., Ефремов В. А., Трунов В. К.//Там же. 1984. Т. 29. С. 692.
35. Fournier J.-P., Fournier J., Kohlmüller R.//Bull. Soc. chim. France. 1970. N 21. P. 4277.
36. Трунов В. К., Кудин О. В.//Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. С. 1184.
37. Cros B., Kerner-Czeskleba H.//Rev. chim. Miner. 1978. Т. 15. Р. 521.
38. Kerner-Czeskleba H., Cros B., Tourne G.//J. Solid State Chem. 1981. V. 37. P. 294.
39. Алексеев Ф. П., Гельман Е. И., Кощеев Г. Г., Могосоев М. В.//Журн. неорг. химии. 1969. Т. 14. С. 2954.
40. Евдокимов А. А., Мишин В. В., Смирнов С. А., Покровский А. Н.//Там же. 1984. Т. 29. С. 2898.
41. Тюлин А. В., Ефремов В. А., Трунов В. К.//Кристаллография. 1989. Т. 34. С. 81.
42. Полянская Т. М., Борисов С. В., Белов Н. В.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 83.
43. Brixner L. H., Sleight A. W., Lics M. S.//J. Solid State Chem. 1972. V. 5. P. 186.
44. Клевцов П. В., Харченко Л. Ю., Клевцова Р. Ф.//Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 571.
45. Brixner L. H., Sleight A. W., Foris C. M.//J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 418.
46. Тюлин А. В., Ефремов В. А.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 371.
47. Ефремов В. А., Тюлин А. В., Трунов В. К. и др.//Там же. 1984. Т. 29. С. 904.
48. Тюлин А. В., Ефремов В. А.//Там же. 1987. Т. 32. С. 363.
49. Beaury O., Faucher M., Teste de Sagey G., Caro P.//Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 953.
50. Beaury O., Faucher M., Teste de Sagey G.//Acta Crystallogr. B. 1981. V. 37. P. 1166.
51. Ефремов В. А., Тюлин А. В., Трунов В. К.//Координат. химия. 1987. Т. 13. С. 1276.
52. Харченко Л. Ю., Протасова В. И., Клевцов П. В.//Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. С. 986.
53. Роде Е. Я., Лысанова Г. В., Гохман Л. З.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 2101.
54. Yasuda G., Sato H., Ikeda T.//Jap. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. P. 820.
55. Резник Е. М., Иванова М. М.//Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. С. 522.

56. Полянская Т. М., Борисов С. В., Белов Н. В.//Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 1135.
 57. Гохман Л. З. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1975. 89 с.
 58. Борисов С. В., Клевцова Р. Ф.//Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 38.
 59. Jamieson P. B., Abrahams S. C., Bernstein J. L.//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 86.
 60. Jeitschko W.//Acta Crystallogr. B. 1973. V. 29. P. 2074.
 61. Nassau K., Shiever J. W., Keve E. T.//J. Solid State Chem. 1971. V. 3. P. 411.
 62. Templeton D. H., Zalkin A.//Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 762.
 63. Jeitschko W.//Ibid. B. 1972. V. 28. P. 60.
 64. Abrahams S. C., Svensson C., Bernstein J. L.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4278.
 65. Brixner L. H., Bierstedt P. E., Sleight A. W., Licitis M. S.//NBS (USA). Spec. Publ. 1972. No. 364. P. 437.
 66. Keve E. T., Abrahams S. C., Bernstein J. L.//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 3185.
 67. Svensson C., Abrahams S. C., Bernstein J. L.//Ibid. 1979. V. 71. P. 5191.
 68. Дробышев Л. А., Томашпольский Ю. Я., Сафонов А. И. и др.//Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 1100.
 69. Kvapil J., John V.//Phys. State Solid. 1970. V. 39. P. K15.
 70. Abrahams S. C., Bernstein J. L.//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 2745.
 71. Ефремов В. А., Лазоряк Б. И., Трунов В. К.//Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 72.
 72. Schwing-Weil M. J.//Bull. Soc. chim. France. 1972. N 5. P. 1754.
 73. Антонова С. С., Шахно И. В., Плющев В. Е., Алтухова О. А.//Изв. АН СССР. Несо-
вещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Нальчик: КБГУ,
1988. С. 88.
 74. Ефремов В. А., Давыдова Н. Н., Трунов В. К.//Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33.
С. 3001.
 75. Ефремов В. А., Давыдова Н. Н., Трунов В. К. и др.//Там же. 1988. Т. 33. С. 3011.
 76. Ефремов В. А., Трунов В. К., Гасанов Ю. М., Хамаганова Т. Н.//VI Всесоюз. со-
вещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Нальчик: КБГУ,
1988. С. 88.
 77. Гохман Л. З., Лысанова Г. В., Дулин Д. А., Пашкова А. В.//Журн. неорг. химии.
1974. Т. 19. С. 2018.
 78. Brown I. D.//Structure and Bonding in Crystals. V. II. N. Y.: Acad. Press, 1980.
P. 1.
 79. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 280 с.
 80. O'Keeffe M., Hyde B. C.//Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 3519.
 81. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Иденбом В. Л. Современная кристаллография.
Т. 2. М.: Наука, 1979. 359 с.
 82. Pauling L.//J. Amer. Chem. Soc. 1929. V. 51. P. 1010.
 83. Burdett J. K., McLaren T.//Amer. Miner. 1984. V. 69. P. 601.
 84. Zachariasen W. H.//J. Less-Common Met. 1978. V. 62. P. 1.
 85. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 543 с.
 86. Порай-Кошиц М. А., Атовян Л. О.//Кристаллохимия. Т. 18. М.: ВИНИТИ, 1984.
С. 3 (Итоги науки и техники).
 87. Порай-Кошиц М. А., Атовян Л. О.//Кристаллохимия. Т. 19. М.: ВИНИТИ, 1985.
С. 3 (Итоги науки и техники).
 88. Allcock H. R., Bisballe E. C., Shawl E. T.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2963.
 89. Baur W. H.//Trans. Amer. Crystallogr. Assoc. 1970. V. 6. P. 129.
 90. Baur W. H.//Acta crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 1195.
 91. Ferraris G., Catti M.//Ibid. 1973. V. 29. P. 2006.
 92. Pauling L.//J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 542.
 93. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond/2nd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press,
1940. 415 p.
 94. Byström A., Wilhelm K. A.//Acta chem. scand. 1951. V. 5. P. 1003.
 95. Kihlborg L.//Ar. kemi. 1963. V. 21. P. 471.
 96. Schröder F. A. Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 2294.
 97. Cotton F. A., Wing R. M.//Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 867.
 98. Donnay G., Allmann R.//Amer. Miner. 1970. V. 55. P. 1003.
 99. Пятенко Ю. А.//Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 773.
 100. Brown I. D., Shannon R. D.//Acta Crystallogr. A. 1973. V. 29. P. 266.
 101. Brown I. D., Wu K. K.//Ibid. B. 1976. V. 32. P. 1957.
 102. Allmann R.//Monatsh. Chem. 1975. B. 106. S. 779.
 103. Brown I. D., Altermatt D.//Acta Crystallogr. B. 1985. V. 35. P. 244.
 104. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А. Кристаллохимия и свойства двой-
ных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
 105. Ефремов В. А.//IV Всесоюз. совещ. по кристаллохимии неорганических и коорди-
национных соединений. Бухара, 1986. Тез. докл. М.: Наука, 1986. С. 147.
 106. Shannon R. D.//Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
 107. Brown I. D.//Chem. Soc. Rev. 1978. V. 7. P. 359.
 108. Brown I. D.//J. Chem. Soc. Dalton. 1980. P. 1118.
 109. Waltersson K.//Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 901.
 110. Brown I. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 2112.
 111. Khan A. A.//Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 11.
 112. Ефремов В. А.//VI Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфра-
ма: Тез. докл. Нальчик: КБГУ, 1988. С. 65.
 113. Ziolkowski J.//J. Solid State Chem. 1985. V. 57. P. 269.
 114. Ефремов В. А., Шаков А. Ю.//Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 1305.
 115. Brown I. D.//J. Solid State Chem. 1974. V. 11. P. 214.
 116. Пятенко Ю. А.//Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 148.

117. Борисов С. В.//Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 5.
118. Борисов С. В.//Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 3. С. 110.
119. Борисов С. В., Подберезская Н. В.//Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск: Наука, 1984. 65 с.
120. Борисов С. В.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 3. С. 164.
121. Борисов С. В., Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Столорева Н. А.//Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 158.
122. Борисов С. В., Клевцова Р. Ф.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 113.
123. Борисов С. В., Подберезская Н. В.//Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 6. С. 18.
124. Борисов С. В., Близнюк Н. А.//Там же. 1987. Т. 28. № 3. С. 145.
125. O'Keeffe M., Hyde B.//Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 27.
126. O'Keeffe M., Hyde B.//Ibid. 1976. V. 32. P. 2923.
127. Glidewell C.//Inorg. Chem. Acta. 1976. V. 20. P. 113.
128. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
129. Day V. W., Fredrich M. F., Klemperer W. G., Shum W.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6146.
130. Stadnicka K., Haber J., Kozlowski R.//Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. P. 3859.
131. Бандуркин Г. А., Джуринский Б. Ф., Тананаев И. В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 232 с. (Химия редких элементов).
132. Джуринский Б. Ф., Бандуркин Г. А., Тананаев И. В.//Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 473.
133. Caro P. E.//J. Less-Common Met. 1968. V. 16. P. 367.
134. Комиссарова Л. Н., Пушкина Г. Я., Шацкий В. М. и др. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллураты, хроматы. М.: Наука, 1986. 366 с. (Химия редких элементов).
135. Trömel M., Hützler F. W., Burckhardt H.-G. et al.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1987. B. 551. S. 95.
136. Knappe P., Eyring L.//J. Solid State Chem. 1985. V. 58. P. 312.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реактивов и особо чистых химических веществ, Москва