

УДК 548.3

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ РОЛЬ ЛИТИЯ В СТРУКТУРАХ СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ИНСТРУМЕНТ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА© 2009 С.Ф. Солодовников^{1,2*}, Е.Г. Хайкина^{3,4}, З.А. Солодовникова¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет³Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ⁴Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Статья поступила 26 декабря 2008 г.

Рассмотрены особенности кристаллохимии ряда литийсодержащих сложнооксидных соединений, в частности, тройных молибдатов, свидетельствующие о важной структурообразующей роли лития, которая за счет процессов внедрения и гетеровалентного замещения фактически сводится к реализации структур с более простым составом. Конкретные механизмы стабилизации могут быть весьма многообразными благодаря высокой гибкости структурной функции лития, способного располагаться в одних кристаллографических позициях со щелочными металлами (вплоть до калия), средними и даже крупными двух- и трехзарядными катионами, а также входить в структурные пустоты. Такая приспособляемость и малый заряд иона Li^+ позволяют за счет его распределения в структуре устранять дисбалансы в зарядах катионов и размерах их координационных полиэдров, заполнять имеющиеся вакансии, что и дает существенный стабилизационный эффект. Приведены примеры стабилизации структур другими катионами или их комбинациями, а также обращено внимание на связь между структурной и термической стабилизацией. Сделан вывод, что "стабилизационные" особенности кристаллохимии лития и других катионов могут быть использованы в качестве инструмента дизайна новых соединений и материалов.

Ключевые слова: литий, сложные оксиды, тройные молибдаты, структурная стабилизация, кристаллохимический дизайн.

Литий входит в состав многих функциональных материалов, таких как нелинейно-оптические LiNbO_3 , LiIO_3 , LiB_3O_5 [1], лазерные кристаллы $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ [2] и YLiF_4 [3], ионные проводники Li_xCoO_2 , LiMn_2O_4 [4] и др. Свойства литийсодержащих фаз и неорганических материалов на их основе в значительной степени определяются кристаллохимическими особенностями лития — минимальным по сравнению с другими щелочными катионами ионным радиусом и склонностью к тетраэдрической и октаэдрической координации. Это позволяет ему не только выступать в роли иона — компенсатора заряда анионов, но и замещать близкие по размеру двух- и трехзарядные катионы, а также входить в малые структурные пустоты. Такие структурные свойства определяют в основном подчиненный характер кристаллохимии лития, что хорошо известно специалистам по структурной минералогии. Они справедливо отмечают, что замещению в гораздо большей степени подвержен литий в октаэдрической координации, в то время как "тетраэдрический" литий стоит особняком среди других катионов [5]. Эти различия могут обуславливать переменный состав минералов с октаэдрической координацией лития и относительно постоянный состав — для случая тетраэдрической координации [5].

* E-mail: solod@che.nsk.su

Перечисленные качества на практике придают катионам лития способность входить в состав многих соединений за счет внедрения в пустоты структур и широких возможностей участия лития в гетеровалентных замещениях. Участие в процессах внедрения и замещения дает катиону Li^+ значительную структурную гибкость, а инженерная роль лития может подкрепляться и его функциональными свойствами, например, ионной подвижностью. Более того, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что литий за счет отмеченных качеств в ряде случаев выполняет в структурообразовании, по сути дела, стабилизирующую функцию.

Наиболее ранние наблюдения такого рода были сделаны, вероятно, в отношении ряда модификаций кремнезема (высокотемпературный кварц, китит), которые могут стабилизироваться примесью лития за счет гетеровалентного замещения-внедрения по схеме $\text{Si}^{4+} + (\square) \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ [6, 7]. Степень замещения, видимо, может быть весьма высокой, поскольку строение, подобное β -кварцу, имеет β -эвкрипит (β - LiAlSiO_4 [8]), а в структуре китита кристаллизуется β -сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II [7]. В обоих случаях литий, очевидно, выполняет в основном образом интерстициальную функцию, заполняя пустоты наименее плотных тетраэдрических кремнеалюмоокислородных каркасов и препятствуя тем самым их превращению в более плотные модификации.

Нельзя не отметить, что явления стабилизации высокотемпературных модификаций за счет внедрения лития известны и для литийсодержащих молибдатов, таких как $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) [9] и $\text{Li}_{1-3x}\square_{2x}\text{La}_{1+x}(\text{MoO}_4)_2$ [10, 11]. С увеличением содержания лития при его внедрении-замещении в этих нестехиометрических фазах соответственно стабилизируются ромбическая модификация типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [12] и высокотемпературная тетрагональная форма типа шеелита.

Сходный, но несколько более сложный механизм стабилизации проявляется и при формировании структур низкотемпературных форм $\text{LiLn}(\text{SO}_4)_2$ с $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, родственных по строению средним сульфатам $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ с тяжелыми ПЗЭ (структурный тип $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [12]). При сохранении в структуре двойных сульфатов октаэдро-тетраэдрического каркаса часть атомов лития внедряется в пустоты, а остальные атомы лития статистически располагаются в октаэдрах MO_6 вместе с атомами лантаноидов ($6\text{Ln} + 2\text{Li}$) [13]. Таким образом, замещение-внедрение здесь происходит по схеме $\text{Ln}^{3+} + 2(\square) \rightarrow \text{Li}^+ + 2\text{Li}^+$, а кристаллохимическую формулу двойных сульфатов следует записывать в виде $\text{Li}(\text{Ln}_{3/4}\text{Li}_{1/4})_2(\text{SO}_4)_3$. Интересно, что, несмотря на структурную близость рассматриваемых двойных и простых сульфатов, в системах Li_2SO_4 — $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) не обнаружены заметные области гомогенности (например, растворимость $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ в $\text{LiYb}(\text{SO}_4)_2$ не превышает 1—2 мол.%) [14]. Это показывает, что структура типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ становится вновь термодинамически стабильной в пределах систем Li_2SO_4 — $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ лишь при определенном содержании лития.

Похожее явление стабилизации "виртуальной" структуры более простого состава наблюдается в системе Li_3VO_4 — $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, где образуется тетрагональная фаза $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{1,5-x}\text{VO}_4$ ($0,10 \leq x \leq 0,15$) [15], изоструктурная $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ [16]. Строение первой фазы определено на примере $\text{LiMg}_4(\text{VO}_4)_3$ [17] (этот несколько идеализированный состав соответствует $x \approx 0,167$). Сходство строения рассматриваемых соединений становится более очевидным после приведения формулы арсената магния к виду $\text{Mg}_{0,5}\text{Mg}_4(\text{AsO}_4)_3$, что отражает половинное заселение положения одного из атомов магния с необычной координацией 4+4 по сравнению с аналогичной позицией лития в литий-магниевом ванадате.

Новые подтверждения описанным выше наблюдениям были получены в ходе исследований тройных молибдатов, содержащих наряду с литием щелочные элементы, таллий(I), двух- и трехвалентные металлы. Выявлено немало примеров таких молибдатов [18], иллюстрирующих разнообразие структурных проявлений стабилизирующего влияния ионов Li^+ в структурообразовании по механизмам как внедрения в структурные пустоты, так и замещения разнозарядных катионов.

Сходный с вышеописанными пример структурной стабилизации — обнаружение новой триклинной модификации $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ типа низкотемпературного α - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ [19] в систе-

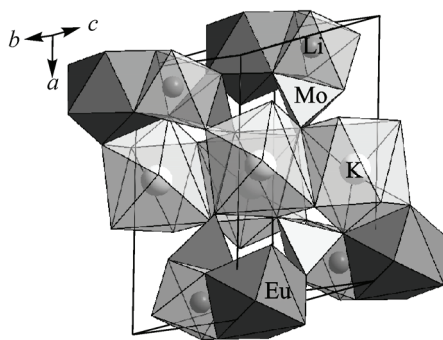


Рис. 1. Возможное расположение внедренных ионов Li^+ в октаэдрических пустотах структуры $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$

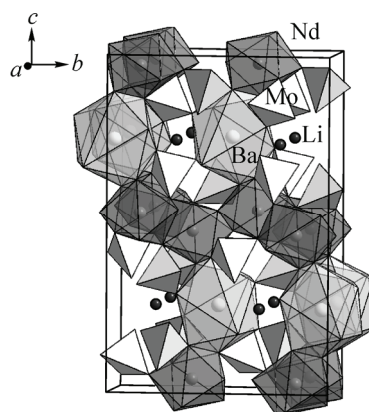


Рис. 2. Структура $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$. Темными шарами показаны места внедрения ионов Li^+ в тройных молибдатах

ме $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—K}_2\text{MoO}_4\text{—Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$ [20]. Оказалось, что она устойчива только в присутствии лития: в случае недопированного $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ эту форму в однофазном состоянии получить не удалось, однако она легко образуется при введении небольших (до 2 мол.%) добавок Li_2MoO_4 , LiKMoO_4 или $\text{LiDy}(\text{MoO}_4)_2$. Экспериментальные данные о стабилизации новой модификации $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ примесью лития косвенно подтверждаются анализом возможных пустот в структуре $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$, проведенным с использованием программы CAVITY [21]. Установлено, что в элементарной ячейке имеется пять видов относительно крупных пустот (по одной с КЧ 4, 6 и три с КЧ 7), расстояния от центра которых до кислородных вершин находятся в пределах 1,9—2,5 Å. Из них наиболее приемлема по окружению пустота с КЧ 6 (рис. 1), куда, вероятно, и внедряется литий. Вероятно, ионы Li^+ могут частично замещать катионы K^+ и Dy^{3+} , образуя твердые растворы замещения-внедрения, за счет чего и стабилизируется рассматриваемая структура.

Еще один характерный пример, основанный на гораздо более обширном экспериментальном материале, — существование многочисленного семейства моноклинных тройных молибдатов, родственных по строению $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [22]. Получены две группы соединений с подобной структурой, содержащие несколько десятков фаз и отличающиеся схемами замещения-внедрения по отношению к прототипу. Первая группа включает тройные молибдаты $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8 = \text{Li}(\text{Ba}, \text{Ln})(\text{Ln}, \text{Ba}, \text{Li})_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$) [23, 24], в которых реализуется схема $\text{Ln}^{3+} + 2(\square) \rightarrow \text{Li}^+ + 2\text{Li}^+$, сходная с механизмом стабилизации двойных сульфатов $\text{LiLn}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [12]. Интересно, что по данным спектроскопии КР [23] в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$ растворяется не более 15 мол.% $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$, т.е. для стабилизации тройной фазы, как и в случае $\text{LiLn}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), требуется некоторая критическая концентрация лития. Вторую серию соединений составляют $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$; $\text{R} = \text{Bi}, \text{Ln}, \text{Y}$) [20, 25, 26], образующиеся по другой схеме замещения-внедрения: $\text{Ba}^{2+} + (\square) \rightarrow \text{M}^+ + \text{Li}^+$. В соединениях обеих групп литий входит в октаэдрические пустоты структуры типа $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (рис. 2), а в случае соединений второй группы — еще и частично замещает катионы РЗЭ. Здесь приспособительная роль лития вновь приводит к тому, что сохраняется структура прототипа, хотя состав соединений существенно изменяется.

Стабилизирующее влияние лития на структурообразование за счет заполнения вакансий материнской структуры ярко проявляется в группе тройных молибдатов, построенных на основе кубического $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [27, 28]. Уникальный состав этого соединения обусловлен тем, что тетраэдрические позиции атомов цинка частично дефектны: $\text{Cs}_3^{\text{XII}}(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_4$ [27] (римскими цифрами указаны КЧ катионов). При определенных условиях остающиеся вакансии можно полностью занять двух- и трехзарядными катионами совместно с ионами Li^+ по схемам: $5\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 4\text{M}^{2+} + 2\text{Li}^+$ и $5\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{R}^{3+} + 4\text{Li}^+$. Первая возможность реализуется в изоструктурных $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ кубических тройных молибдатах $\text{A}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

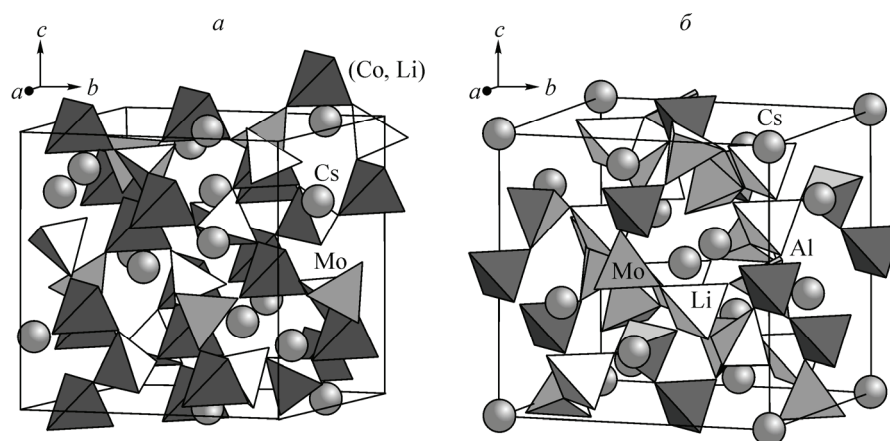


Рис. 3. Структура кубического $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$ со статистически занятыми тетраэдрами $(\text{Co}_{2/3}\text{Li}_{1/3})\text{O}_4$ — *a*; структура тетрагонального $\text{Cs}_3\text{Li}_2\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ с упорядоченными тетраэдрами LiO_4 и AlO_4 — *б*. Начало координат сдвинуто по отношению к структурам $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$ на четверть объемной диагонали ячейки

и $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$ [18, 29] с неупорядоченным размещением M^{2+} и Li^+ по позициям цинка (рис. 3, *a*). Вторая схема связана с образованием тройных молибдатов $\text{A}_3\text{Li}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{A} = \text{Tl}$, $\text{R} = \text{Al}$; $\text{A} = \text{Rb}$, $\text{R} = \text{Ga}$, Al ; $\text{A} = \text{Cs}$, $\text{R} = \text{Fe}$, Ga , Al) с полностью упорядоченными катионами R^{3+} и Li^+ , что вызвано, по-видимому, большей разницей в их размерах и зарядах по сравнению с предыдущим случаем. При полном сохранении мотива структуры $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ (см. рис. 3, *б*) это приводит к понижению симметрии соединений до тетрагональной и к расщеплению 12-кратных позиций катионов Cs^+ и Zn^{2+} на восьми- и четырехкратные. Стабилизирующее влияние лития в обоих рядах тройных молибдатов проявляется в существенном расширении области существования уникальной структуры $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ за счет заполнения всех вакансий в позициях цинка. Влияние лития сказывается и в том, что в этих соединениях катионы Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} принимают не характерную для них в молибдатах тетраэдрическую координацию, которая гораздо привычнее для катионов Li^+ . Очевидно, что способность лития "настраивать" структуру под другие близкие по размеру двух- и трехзарядные катионы, размещаясь вместе с ними в позициях с характерной для него тетраэдрической координацией, и является причиной стабилизирующей роли лития в образовании тройных молибдатов, родственных $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

Очень важно, что для тройных молибдатов семейства $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ структурная стабилизация (проявление структуры-родоначальника при более сложном катионном составе) в определенных случаях сопровождается и повышением термической стабильности соединений. Наиболее ярко такой эффект проявляется в системе Li_2MoO_4 — Cs_2MoO_4 — ZnMoO_4 , где существует твердый раствор на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, простирающийся вплоть до состава $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ с полным отсутствием дефектов [30]. Здесь внедрение лития повышает температуру плавления от 650°C для $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ до 740°C для $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и изменяет характер плавления с incongruentного на congruentный. Заполнение дефектов структуры $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ катионами лития приводит к уменьшению среднего расстояния в цинковых тетраэдрах от $2,00$ [27] до $1,93 \text{ \AA}$ и "уплотнению" структуры (параметр кубической ячейки уменьшается от $12,278$ до $12,210 \text{ \AA}$), что должно увеличивать энергию решетки. Термическая стабилизация имеет место и в случае $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$, который плавится congruentно при температуре 710°C , т.е. на 60°C выше, чем $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [31].

Стабилизирующее влияние лития можно усмотреть и в соединениях $\text{LiMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}$, Mn , Co , Ni , Cu , Zn ; $\text{R} = \text{Al}$, Cr , Ga , In) [23], изоструктурных триклинному α - ZnMoO_4 [32], где цинк проявляет как октаэдрическую, так и тригонально-бипирамидальную координацию. Усложнение состава здесь происходит по схеме гетеровалентного замещения $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^{3+}$ с полным упорядочением всех катионов, если судить по структуре $\text{LiMgIn}(\text{MoO}_4)_3$

Заселенности и основные межатомные расстояния в структурах изученных ромбоэдрических калийсодержащих тройных молибдатов

Структура	$K_{3,14}Li_{0,86}Mn_4(MoO_4)_6$	$K_{3,07}Li_{0,93}Mn_4(MoO_4)_6$	$K_{3,11}Li_{0,89}Mg_4(MoO_4)_6$	$K_{3,30}Li_{0,70}Co_4(MoO_4)_6$
M1	$Mn_{0,858(4)}K_{0,142(4)}$	$Mn_{0,933(3)}K_{0,067(3)}$	$Mg_{0,890(8)}K_{0,110(8)}$	$Li_{0,473(9)}K_{0,300(11)}Co_{0,227(3)}$
M1—O, Å	2,386(6)×6	2,252(4)×6	2,152(2)×6	2,485(3)×6
M2	$Li_{0,858(4)}Mn_{0,142(4)}$	$Li_{0,933(3)}Mn_{0,067(3)}$	$Li_{0,890(8)}Mg_{0,110(8)}$	$Co_{0,773(3)}Li_{0,227(3)}$
M2—O, Å	2,113(3)×6	2,097(2)×6	2,075(2)×6	2,087(2)×6
M3	Mn	Mn	Mg	Co
M3—O, Å	2,108(4)—2,184(4)	2,105(3)—2,190(3)	2,034(2)—2,134(2)	2,049(2)—2,133(2)
⟨M3—O⟩, Å	2,153	2,155	2,084	2,098

Примечание. Угловыми скобками обозначены средние расстояния в координационных полиэдрах катионов.

[33] — одного из представителей данного семейства. Эта структура показывает, что реализация в таких сложных по составу соединениях структуры простого молибдата обусловлена тем, что литий находится в них в "неудобной" пятерной бипирамидальной координации, давая другим катионам возможность принимать привычное для них октаэдрическое окружение. В этом случае литий берет на себя функцию ключевого элемента структуры и тем самым ее стабилизирует. Отметим, что $LiZnCr(MoO_4)_3$ и $\alpha-ZnMoO_4$, как и рассмотренные выше $Li_3Ba_2Ln_3(MoO_4)_8$ и $BaNd_2(MoO_4)_4$, не образуют непрерывного ряда твердых растворов [23], т.е. для стабилизации структуры тройной фазы требуется некоторая определенная (и достаточно большая) концентрация лития, необходимая для полного заселения тригонально-бипирамидальной позиции.

Наиболее сложный пример стабилизирующего влияния лития выявлен в системах $Li_2MoO_4-K_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Mn, Co, Mg$), где при относительно небольших степенях замещения калия на литий в двойных молибдатах $K_2M_2(MoO_4)_3$ образуются дефектные по калию ромбоэдрические тройные молибдаты $K_{3+x}Li_{1-x}M_4(MoO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 0,3$) [18, 30], изоструктурные твердому электролиту II- $Na_3Fe_2(AsO_4)_3 = (Na_5\Box)^{IX}(M1)^{VI}(M2)^{VI}(M3)_3^{VI}(AsO_4)_6 = (Na_5\Box)(Na)(Fe^{3+}) \times (Fe^{3+})_3(AsO_4)_6$ [34]. Результаты исследования структур этих тройных молибдатов [18, 30] свидетельствуют о существенном различии в распределении катионов по соответствующим кристаллографическим позициям прототипа (см. таблицу), что отражает, видимо, высокую лабильность строения данных фаз в зависимости от природы и размера катионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Mg^{2+} , а также изменение структуры в зависимости от степени нестехиометричности. Подчеркнем, что во всех структурах средние по размерам двухзарядные катионы вместе с калием занимают позицию M1 (рис. 4) — практически беспрецедентный случай для кристаллохимии. Приведенный пример — иллюстрация способности ионов Li^+ перераспределяться по позициям, совместно занятым разными по размерам и зарядам катионами и тем самым воспроизводить и стабилизировать в соединениях сложного состава более простые структуры. Характерно, что и сама структура типа II- $Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ является дефектной, малоустойчивой и занимает промежуточное положение между двумя многочисленными семействами натрийсодержащих фаз со структурными типами NASICON и граната [34].

Рассмотренные примеры показывают важную структурообразующую роль лития в ряде тройных молибдатов, которая за счет процессов внедрения

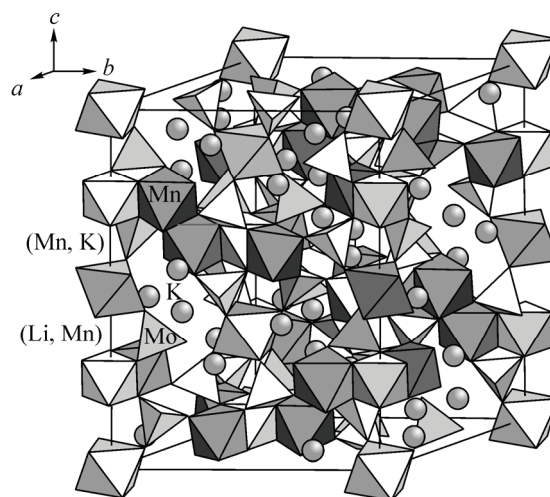


Рис. 4. Общий вид структуры $K_{3+x}Li_{1-x}Mn_4(MoO_4)_6$

и гетеровалентного замещения фактически сводится к стабилизации структур с более простым составом. Конкретные механизмы стабилизации могут быть весьма многообразными из-за высокой гибкости структурной функции лития, способного располагаться в одних кристаллографических позициях со щелочными металлами (вплоть до калия), средними и даже крупными двух- и трехзарядными катионами, а также входить в структурные пустоты. Такая приспособляемость и малый заряд иона Li^+ позволяют за счет его распределения в структуре устранять дисбалансы в зарядах катионов и размерах их координационных полиэдров, заполнять имеющиеся вакансии, что и дает существенный стабилизационный эффект. Итак, суммируя сделанные выше наблюдения, приходим к следующим выводам: 1) добавка лития может стабилизировать структуры, малоустойчивые в бинарных системах; 2) строение тройных литийсодержащих молибдатов может отвечать структуре солей более простого состава; 3) введение лития расширяет области существования исходных структур и приводит к их новым производным; 4) строение тройных литийсодержащих молибдатов зависит от выбора катионов — партнеров лития; 5) присутствие лития может заставлять катионы-партнеры принимать несвойственную им координацию.

Эти тонкие особенности кристаллохимии лития можно использовать в качестве инструмента дизайна новых соединений и материалов, поскольку: 1) в тройных и более сложных литийсодержащих системах могут реализоваться структуры, характерные для бинарных систем; 2) различные гетеровалентные замещения с участием лития позволяют получить новые семейства родственных фаз; 3) возможно управление строением и свойствами тройных молибдатов за счет подбора катионов — партнеров лития. Вышеприведенные примеры других сложных оксидов, где наблюдаются сходные с тройными молибдатами явления, подтверждают, что отмеченные здесь возможности структурно-химического дизайна литийсодержащих фаз могут быть с успехом применены не только к молибдатам и их ближайшим родственникам — вольфраматам, но и к другим многокомпонентным солям или сложнооксидным соединениям.

Замечательные кристаллохимические свойства лития проявляются не только в рассмотренных тройных молибдатах или сложных оксидах и не ограничиваются только упомянутыми структурными особенностями. Это отмечал еще Н.В. Белов, говоря о "кислотной" функции лития в редком фторидном минерале криолитионите $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$ [35]. Здесь литий, находясь в привычной ему тетраэдрической координации, занимает положение кремния в гранате. Интересно, что эта же структура проявляется у $\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr-Lu}$) и $\text{Ln}_3\text{W}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) [36, 37], а также в случае $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{5+} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$) [37, 38] со "сверхстехиометрическим" содержанием лития. Представляется, что возможности "кислотной" функции лития далеко не исчерпаны. Реальным примером ее практической реализации является изоструктурный шеелиту YLiF_4 [3], используемый в качестве лазерной матрицы.

Отмеченная стабилизационная функция лития в той или иной степени присуща и другим катионам. Например, в работе [6] указывалось, что такие модификации кремнезема как высокотемпературный кварц и китит, кроме лития, могут стабилизироваться примесями магния и цинка, а структурой $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ [16] обладает не только $\text{LiMg}_4(\text{VO}_4)_3$ [17], но и $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ [39]. Стабилизационные особенности иногда проявляются (правда, реже) в соединениях, содержащих более крупные, чем литий или натрий, щелочные катионы, при условии их "поддержки" двух- и более высокозарядными катионами-партнерами. Подтверждением этому могут служить тройные фосфаты $\text{AMR}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{R} = \text{Ln}, \text{Bi}$), в которых крупные щелочные ионы располагаются в широких каналах гексагональной структуры LaPO_4 [40]. Можно сказать, что в соединениях сложного состава реализация в них той или иной структуры в принципе является результатом коллективных усилий, поэтому здесь можно даже говорить о некотором кооперативном эффекте стабилизации. Наличие такого эффекта уже видно на примере структур $\text{K}_{3+x}\text{Li}_{1-x}\text{M}_4(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}$; $0 \leq x \leq 0,3$) [18, 30], где в зависимости от состава и степени отклонения от стехиометрии реализуются различные варианты заполнения позиции M1 (см. таблицу), занятой только катионами Na^+ в структуре II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ [34]. Более наглядно эффект кооперативной стабилизации проявляется в тройном молибдате

$\text{Rb}_3\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_6$ [41] со структурой $\alpha\text{-K}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [42], где катионы Rb^+ , Na^+ , Sc^{3+} распределяются по позициям катионов K^+ и Mn^{2+} .

Можно подвести некоторые итоги сделанному обзору. Полученные нами данные существенно расширяют пределы выявленных автором [7] и его предшественниками закономерностей, относящихся только к интерстициальной функции катионов лития, обогащая их новыми кристаллохимическими механизмами и перенося на иные, более разнообразные по составу и структуре соединения. Благодаря гибкости структурной функции лития он, несмотря на свой небольшой ионный радиус и заряд (а скорее даже благодаря им, что отмечалось еще в [7]), выполняет важную кристаллохимическую работу, обеспечивая сбалансированность сложных структур. Представляется, что отмеченные "стабилизационные" особенности кристаллохимии лития имеют еще более широкий характер, что показывают приведенные выше примеры стабилизации структур другими катионами или их комбинациями. Эти качества могут быть напрямую использованы в качестве инструмента структурно-химического дизайна новых сложных молибдатов, вольфраматов и других сложнооксидных и аноксидных соединений. Более того, можно ожидать, что с усложнением состава фаз инженерно-стабилизирующая роль лития и его катионов-партнеров будет возрастать ввиду увеличения возможностей совместного заселения катионных позиций и заполнения структурных пустот. Принцип стабилизации может быть новым моментом по сравнению с известными принципами и приемами кристаллохимического дизайна [43], связанными с модифицированием составов фаз выбранного строения по механизмам изо- и гетеровалентного замещения (внедрения).

Особого внимания требует изучение связей между структурной и термической стабилизацией: здесь кристаллохимический анализ может быть направлен на выявление в структурах термически нестабильных соединений (с узкими температурными интервалами существования, с разложением в твердой фазе или инконгруэнтным плавлением) областей локальной неустойчивости. К таким областям структурной неустойчивости можно отнести дефекты, позиции с нехарактерными для данного катиона расстояниями и координацией, структурные пустоты (полости) и др. Предполагается, что стабилизация этих областей за счет модификации состава фазы может привести и к ее термодинамической стабилизации, вследствие чего произойдут расширение концентрационной и температурной областей существования, изменение температуры плавления, разложения или полиморфного превращения, а также изменение характера плавления (вплоть до конгруэнтного).

В целом представленный материал показывает, что в ряде случаев имеются определенные расхождения с распространенными в кристаллохимии представлениями о доминирующей роли крупных или "тяжелых" катионов, под которые как бы подстраиваются более мелкие или легкие. В действительности вклад каждого структурообразующего фактора, даже малого, представляет ценность, ведь именно их сумма дает нужный результат — определенную структуру. В связи с этим представляется оправданным отход от поиска общих кристаллохимических закономерностей: они обычно слишком грубы и аморфны, являются следствием чрезмерного упрощения такой многокомпонентной и разнонаправленной системы структурообразующих факторов, какой является кристаллическая структура. Более многообещающим выглядит поворот в сторону исследования тонких кристаллохимических особенностей: распределения катионов по позициям, выявление закономерностей изоморфных замещений и других видов структурной разупорядоченности, изучение зависимости вариаций заселенностей и координационного окружения от природы занимающих данную позицию атомов и т.д. Думается, что именно в тонкой "игре" различными сочетаниями катионов и анионов, возможностями изоморфного замещения, внедрения, дефектообразования, стабилизации неустойчивых структур определенными сочетаниями атомов и других структурных механизмов при сознательном использовании связей структура—свойство и есть важнейший, но пока еще не раскрытый потенциал кристаллохимического дизайна неорганических соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00384).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.: МИСИС, 2000.
2. Jousseume C., Kahn-Harari A., Vivien D. et al. // J. Mater. Chem. – 2002. – **12**. – P. 1525.
3. Bensalah A., Guyot Y., Ito M. et al. // Optical Mater. – 2004. – **26**. – P. 375.
4. Махонина Е.В., Первов В.С., Дубасова В.С. // Успехи химии. – 2004. – **73**. – С. 1075.
5. Пятенко Ю.А., Черницова Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1990. – № 4. – С. 67.
6. Buerger M.J. // Amer. Mineral. – 1954. – **39**. – P. 600.
7. Li C.T. // Z. Kristallogr. – 1973. – **138**. – S. 216.
8. Schulz H., Tscherry V. // Acta Crystallogr. – 1972. – **B28**. – P. 2168.
9. Manthiram A., Goodenough J.B. // J. Solid State Chem. – 1987. – **71**. – P. 349.
10. Трунов В.К., Евдокимов А.А., Рыбакова Т.П., Березина Т.А. // Журн. неорганической химии. – 1979. – **24**. – С. 168 – 171.
11. Lukacevic E., Santoro A., Roth R.S. // Solid State Ionics. – 1986. – **18-19**, Part 2. – P. 922.
12. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 2745.
13. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М. // Кристаллография. – 1981. – **26**. – С. 385.
14. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М. // Журн. неорганической химии. – 1976. – **21**. – С. 789.
15. Krshnamachari N., Calvo C. // Acta Crystallogr. – 1973. – **B29**. – P. 2611 – 2613.
17. Тютюник А.П., Зубков В.Г., Сурат Л.Л., Слободин Б.В. // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**. – С. 610.
18. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др. // Докл. РАН. – 2007. – **416**. – С. 60.
19. Клевецова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевецов П.В. // Кристаллография. – 1974. – **19**. – С. 89.
20. Vasovich O.M., Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Tsyrenova G.D. // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 1580.
21. Наумов Д.Ю., Болдырева Е.В. // Журн. структурной химии. – 1999. – **40**, № 1. – С. 102.
22. Киселева И.И., Сирота М.И., Озеров Р.И. и др. // Кристаллография. – 1979. – **24**. – С. 1277.
23. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. – Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2000.
24. Клевецова Р.Ф., Глинская Л.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. структурной химии. – 1993. – **34**, № 5. – С. 152.
25. Клевецова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А. и др. // Там же. – 1992. – **33**, № 3. – С. 126.
26. Морозов В.А., Лазорьяк Б.И., Смирнов В.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 6. – С. 977.
27. Солодовников С.Ф., Клевецов П.В., Глинская Л.А., Клевецова Р.Ф. // Кристаллография. – 1987. – **32**. – С. 618.
28. Müller M., Hildmann B.O., Hahn Th. // Acta Crystallogr. – 1987. – **C43**. – P. 184.
29. Solodovnikova Z.A., Solodovnikov S.F., Zolotova E.S. // Ibid. – 2006. – **C62**. – P. i6.
30. Солодовникова З.А. Фазообразование и строение тройных молибдатов и сопутствующих соединений в системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—}A_2^+\text{MoO}_4\text{—}M^{2+}\text{MoO}_4$ ($A^+ = \text{K, Rb, Cs}$; $M^{2+} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2008.
31. Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск, 2008.
32. Abrahams S.C. // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**. – P. 2052.
33. Хажеева З.И., Мохосоев М.В., Смирнягина Н.Н. и др. // Докл. АН СССР. – 1985. – **284**. – С. 128.
34. D'Yvoire F., Bretey E. // Solid State Ionics. – 1988. – **28-30**. – P. 1259 – 1264.
35. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976.
36. Kasper H.M. // Inorg. Chem. – 1969. – **8**. – P. 1000.
37. Cussen E.J., Yip T.W.S. // J. Solid State Chem. – 2007. – **180**. – P. 1832.
38. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W.J.F. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – **86**. – P. 437.
39. Мурашова Е.В., Великодный Ю.А., Трунов В.К. // Журн. структурной химии. – 1988. – **29**, № 4. – С. 182.
40. Keller L.P., McCarthy G.J., Garvey R.J. // Mater. Res Bull. – 1985. – **20**. – P. 459.
41. Туркина А.И., Ефремов В.А., Гасанов Ю.М., Трунов В.К. // Кристаллография. – 1990. – **35**. – С. 625.
42. Солодовников С.Ф., Клевецов П.В., Клевецова Р.Ф. // Там же. – 1986. – **31**. – С. 440.
43. Лазорьяк Б.И. // Успехи химии. – 1996. – **65**. – С. 307.