
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. д. чл. Р. М. Исмагилова^{1, *}, д. чл. Е. С. Житова^{1, 2},
А. А. Золотарёв¹, В. В. Шиловских¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: rezeda.m.ismagilova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 02.02.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2021 г.

Кристаллы $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ получены методом гидротермального синтеза в результате реакции $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в течение 7 сут при $T = 220$ °С. Данные порошковой рентгенографии в широком интервале температур показали, что изучаемая фаза стабильна в интервале от -180 до 300 °С. Термическое расширение соединения анизотропное, коэффициенты термического расширения при $T = 100$ °С составляют $\alpha_a = 28.5$, $\alpha_b = 6.1$ и $\alpha_c = 13.3$ °С⁻¹. По данным монокристалльной рентгеновской дифракции при разных температурах были проанализированы структурные изменения. Анизотропия теплового поведения определяется цепочечным типом структуры и угловыми деформациями, выраженными в изменении межатомных углов в октаэдре CuO_6 и межполиэдрических углов между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками. В работе приводится сравнение высокотемпературного поведения соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и химически близких ему молибдатов меди – линдгрениита, ссеничита и купромолибдита.

Ключевые слова: соединения меди и молибдена, тримолибдаты, термическое расширение, динамика кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S0869605521020076

ВВЕДЕНИЕ

Водные тримолибдаты переходных металлов образуют группу соединений, общая формула которых может быть записана как $\text{MeMo}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ и Cu , а $n = 1-9$ (Tian et al., 2004; Sarga, Hodorowicz, 1988). Основной структурной единицей тримолибдатов являются цепочки $\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}]$, состоящие из октаэдров MoO_6 . Соединения с тройными молибдатными цепочками активно используются в инженерии материалов, например при создании гибридных соединений меди и молибдена с органическими анионами (Senchuk et al., 2014; Lysenko et al., 2016; Wang et al., 2016). Помимо этого, интерес вызывают каталитические (Tian et al., 2004; Senchuk et al., 2014; Lasocha et al., 1997) и магнитные (Senchuk et al., 2014; Konieczny et al., 2014) свойства этих соединений.

Настоящая работа направлена на изучение термического расширения и стабильности соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое впервые было получено и описано Ч. Тианом с соавторами (Tian et al., 2004). Термическое разложение и структурная роль воды в три-

молибдатах $\text{CoMo}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiMo}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnMo}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnMo}_3\text{O}_{10} \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ были изучены в работе В.Дж. Сурга и С.А. Ходоровича (Surga, Hodorowicz, 1988). В настоящей работе рассматриваются основные термические структурные деформации, характерные для соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, что может быть полезно для исследований в области дизайна материалов ввиду эквивалентности термических и химических деформаций, связанных с изменением размера катиона.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы. Кристаллы соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ были получены методом гидротермального синтеза. Исходная смесь, состоящая из 10 мл дистиллированной воды, 0.618 г молибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.181 г ацетата меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, помещалась в автоклав с тефлоновой капсулой, который в течение 7 сут выдерживался при температуре 220 °С. В результате эксперимента были получены удлиненные красно-коричневые кристаллы соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ размером до 3 мм в длину. Метод гидротермального синтеза данного соединения с использованием $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HCl был описан ранее в работе Ч. Тиана с соавторами (Tian et al., 2004).

Химический состав. Химический состав полученного соединения был определен на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный аналитической энергодисперсионной приставкой (EDX) X-Max 20 ($U = 20$ кВ, $I = 1.5$ нА, диаметр пучка 5 мкм). Исследование проводилось на полированном образце, напыленном углеродом. В качестве стандартов использовались металлический молибден (Mo), медь (Cu), CaSiO_3 (O). Расчет коэффициентов атомов в формуле проводился по сумме катионов ($\text{Cu} + \text{Mo} = 4$).

Высокотемпературная и низкотемпературная рентгенография. Высокотемпературное и низкотемпературное исследование соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводилось на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный высокотемпературной камерой Rigaku SHT 1500 и низкотемпературной камерой Rigaku R-300. Высокотемпературная рентгенография проводилась с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å), в температурном интервале от 25 до 900 °С с шагом 25 °С и скоростью нагрева 5 °С/мин. Образец выкладывался на платиновую подложку. Для низкотемпературной съемки использовалось излучение $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.7890$ Å), исследование проводилось в температурном интервале от –100 до 180 °С, с шагом 20 °С и скоростью нагрева 5 °С/мин. Образец выкладывался на медную подложку. В обоих случаях образец растирался в корундовой ступке. Рефлексы регистрировались в диапазоне углов 2θ от 5° до 70°. Уточнение параметров элементарной ячейки выполнялось методом Ритвельда с использованием пакета программ Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009) и ранее предложенной структурной модели (Tian et al., 2004). Расчет коэффициентов термического расширения проводился в программе Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014).

Монокристалльная рентгеновская дифракция при различных температурах. С целью изучения структурных деформаций, вызванных изменением температуры, было проведено исследование кристаллической структуры полученного соединения при температурах –73, –48, –23 и 2 °С. Исследование проводилось с помощью монокристалльного дифрактометра Agilent Technologies Xcalibur Eos, оснащенного низкотемпературной приставкой Oxford Cryosystems Cryostream. Монокристалльные съемки проводились с использованием монохроматического излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), в диапазоне углов 2θ от 5° до 60°, с шагом съемки 1° и экспозицией 20 с. Данные обрабатывались с использованием программного комплекса CrysAlisPro Agilent Technologies (Agilent Technologies, 2012), поправки на поглощение вводились эмпирически посредством алго-

Таблица 1. Химический состав синтетического соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Table 1. Chemical composition of the synthetic compound $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Компонент, мас. %	Исследуемое соединение	Теоретический состав
CuO	15.16	15.03
MoO ₃	81.11	81.57
H ₂ O*	3.40	3.40
Сумма	99.67	100.00
Коэффициенты в формуле (Cu + Mo = 4)		
Cu	1.01	1.00
Mo	2.99	3.00
H ₂ O*	1.00	1.00

* Рассчитано согласно данным структурного уточнения.

ритма SCALES ABSPACK. Кристаллические структуры были решены и уточнены при помощи программного комплекса ShelX (Sheldrick, 2015) в оболочке Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Расчет межатомных углов для каждой температуры был выполнен в программе Vesta (Momma, Izumi, 2011). Окончательные структурные модели включали координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов. Соответствующие cif-файлы загружены в базу данных CCDC/FIZ под номерами 2050104 (–73 °C), 2050105 (–48 °C), 2050106 (–23 °C), 2050107 (2 °C).

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). ДСК и ТГА кривые были записаны для синтезированного соединения с использованием прибора для синхронного термического анализа DSC/TG Netzsch STA 449 F3 в интервале температур от 30 до 900 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в Ar атмосфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Идентификация фаз. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, усредненные по 29 измерениям, представлены в табл. 1. Кристаллы гомогенны, химическая зональность и примеси не обнаружены. Эмпирическая формула соединения может быть записана как $\text{Cu}_{1.01}\text{Mo}_{2.99}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Методом порошковой рентгенографии исследуемое вещество было идентифицировано как $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICCD # 01-073-4569), примесные фазы не были обнаружены. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pnma*, параметры элементарной ячейки $a = 8.608(2)$, $b = 7.582(2)$, $c = 13.690(3)$ Å, $V = 893.57$ Å³, $Z = 4$ (Tian et al., 2004).

Кристаллическая структура. В кристаллической структуре $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ атомы молибдена занимают две симметрично независимые позиции, с соотношением *Mo1* : *Mo2* = 1 : 2. Октаэдры *Mo1O₆* и *Mo2O₆*, соединяясь по ребрам, образуют тримолибдатные цепочки $\infty\{\text{Mo}_3\text{O}_{10}\}^{2-}$, вытянутые вдоль оси *b* (рис. 1, *a*). Эти цепочки объединяются в трехмерную каркасную постройку посредством октаэдров *CuO₆*, каждый из которых соединяется с тремя тримолибдатными цепочками через общие атомы кислорода (рис. 1, *b*). Кроме того, в кристаллической структуре изученного соединения можно выделить медно-молибденовые ленты $\infty\{\text{CuMo}_3\text{O}_{10}\}^{2-}$, вытянутые вдоль оси *a* (рис. 1, *b*). Такие ленты образованы тремя реберносвязанными октаэдрами *Mo1O₆* и *Mo2O₆* (*Mo1* : *Mo2* = 1 : 2), каждый из которых, в свою очередь, имеет общую вершину с одним октаэдром *CuO₆*. Между собой такие ленты связаны через общие ребра молибденовых октаэдров. Стоит отметить, что атом Cu окружен четырьмя близкими атомами кислорода с рас-

стояниями Cu—O в интервале от 1.882 до 2.172 Å и двумя атомами кислорода (O5), расположенными на расстоянии 2.977 Å от атома Cu (при $T = 200$ K). Окружение атома Cu рассматривается как октаэдрическое, что согласуется с установленной верхней границей расстояний в медно-кислородных полиэдрах величиной в 3 Å (Burns, Hawthorne, 1995). Помимо сильного искажения длин связей, октаэдр CuO_6 также испытывает существенное угловое искажение.

Молекулы воды расположены в пустотах между тримолибдатными цепочками и октаэдрами CuO_6 (рис. 1, *в*). Атом кислорода молекулы воды (O8) находится в частной кристаллографической позиции, а позиции атомов водорода разупорядочены. Кристаллографические данные и условия рентгеноструктурного анализа для каждой температуры приведены в табл. 2.

Данные монокристалльной рентгеновской дифракции показывают стабильность структуры исследованного соединения в температурном интервале от -73 до 2 °С.

Поведение соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании. При повышении температуры соединение $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчиво до 300 °С. При низких температурах (от -100 до 300 °С) дифракционная картина не претерпевает существенных изменений (рис. 2, *а, б*). При более высокой температуре (от 300 до 325 °С) интенсивность дифракционных максимумов существенно снижается (рис. 2, *а*), после чего происходит разложение исследуемого соединения с образованием MoO_3 [ромбическая сингония, $Pbnm$, $a = 3.92(4)$, $b = 13.94(10)$, $c = 3.66(2)$ Å, ICDD # 00-035-0609] и α - CuMoO_4 [триклинная сингония, $P-1$, $a = 6.7880(3)$, $b = 8.3717(4)$, $c = 9.9036(3)$ Å, $\alpha = 96.889(3)$, $\beta = 107.012(2)$, $\gamma = 101.128(2)^\circ$, ICDD # 01-085-1530]. Рассчитанные методом Ритвельда параметры элементарной ячейки соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах приведены в табл. 3 и на рис. 3. Коэффициенты уравнений аппроксимации параметров элементарной ячейки от температуры даны в табл. 4. Рассчитанные коэффициенты термического расширения представлены в табл. 5.

Термическое расширение исследуемого соединения анизотропно (рис. 4). Максимальное тепловое расширение происходит вдоль оси a , а направление минимального термического расширения соответствует оси b . При этом значение среднего коэффициента термического расширения α_c увеличивается с ростом температуры (рис. 4, табл. 5).

На кривых ДСК и ТГА (рис. 5) наблюдаются два значительных тепловых эффекта, обнаруженных в температурных интервалах: (I) от 340 до 420 °С, который проходит с потерей массы ~ 3.20 мас. % и (II) свыше 600 °С, проходящий с экспоненциальной потерей массы на ~ 22.67 мас. %. Первый тепловой эффект соответствует дегидратации и разложению соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, причем потеря массы соответствует содержанию H_2O в исследуемом соединении. Второй эффект, по всей видимости, связан с разложением α - CuMoO_4 .

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в интервале от -100 до ~ 300 °С (температуры разложения) соединение $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ не испытывает фазовых переходов. Воздействие температуры нивелируется деформациями кристаллической структуры, которые находят отражение в анизотропии термического поведения, а их более детальный анализ возможен путем анализа изменений структурно-геометрических параметров при повышении температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ

Данные низкотемпературной и высокотемпературной порошковой терморентгенографии, а также монокристалльной рентгеновской дифракции хорошо согласуются между собой, отражая общую тенденцию теплового расширения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3). Направление максимального теплового расширения соответствует оси a , минималь-

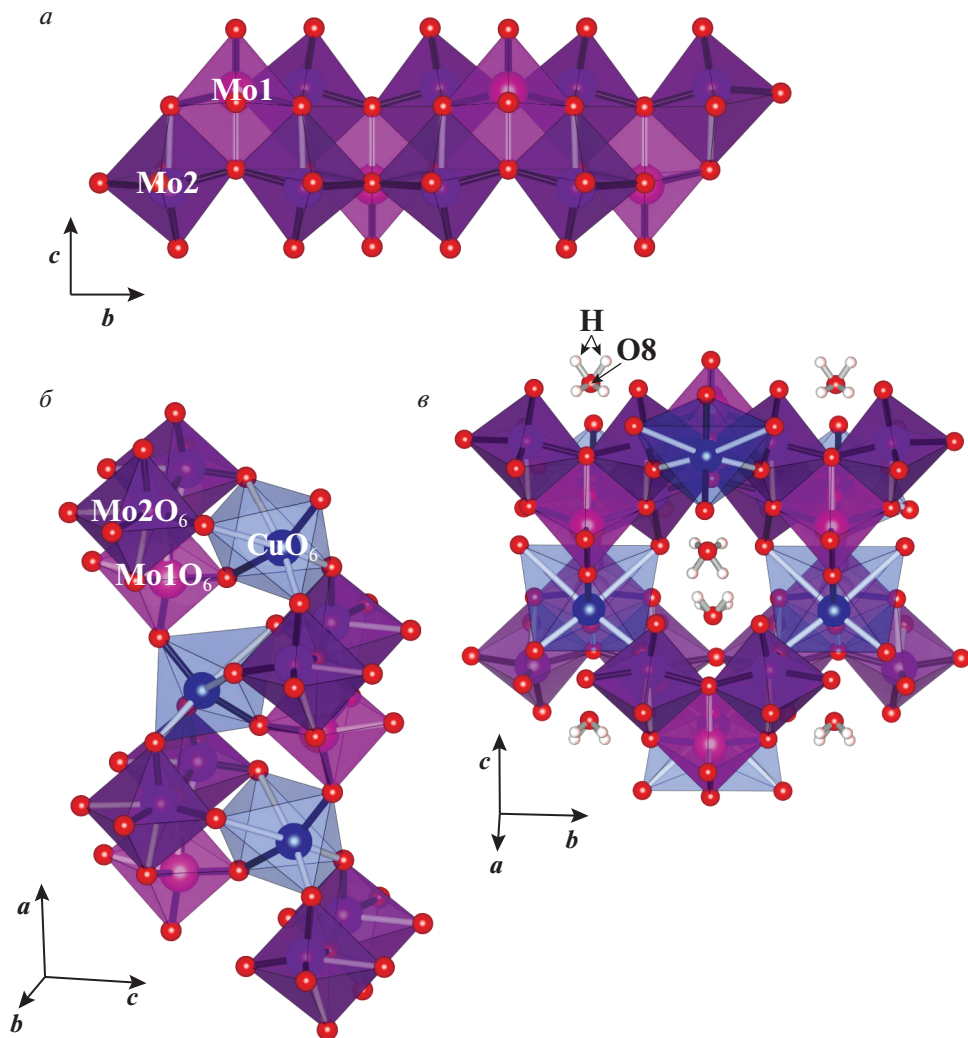


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$: *a* – тримolibдатная цепочка $[\{\text{Mo}_3\text{O}_{10}\}^{2-}]_{\infty}$; *б* – соединение тримolibдатных цепочек посредством октаэдров CuO_6 , медно-молибденовые ленты $[\text{CuMo}_3\text{O}_{10}]_{\infty}$; *в* – расположение молекул воды.

Fig. 1. Crystal structure of the $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound: *a* – $[\{\text{Mo}_3\text{O}_{10}\}^{2-}]_{\infty}$ building chain of trimolybdates; *б* – connection of trimolybdate chains by CuO_6 octahedron and copper-molybdenum ribbons $[\text{CuMo}_3\text{O}_{10}]_{\infty}$; *в* – location of H_2O molecules.

ного – оси *b*, т.е. параллельно протяженности тримolibдатных цепочек, являющихся жесткой структурной единицей. Стоит отметить, что в плоскости *ac*, перпендикулярной тримolibдатным цепочкам, термическое расширение строго анизотропно (рис. 4). Для интерпретации анизотропии термического поведения соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ был выполнен анализ межатомных длин и углов связей по данным монокристаллической рентгеновской дифракции при различных температурах.

Таблица 2. Условия рентгеноструктурного анализа и кристаллографические параметры соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным рентгеноструктурного анализа

Table 2. Crystallographic parameters and data on the structure refinement for $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound

Температура съемки, °C	−73	−48	−23	2
<i>Кристаллографические данные</i>				
Сингония	Ромбическая			
Пространственная группа	<i>Pnma</i>			
<i>a</i> , Å	8.617(1)	8.596(1)	8.595(1)	8.602(1)
<i>b</i> , Å	7.594(1)	7.595(1)	7.596(1)	7.598(1)
<i>c</i> , Å	13.681(1)	13.684(1)	13.689(1)	13.692(1)
<i>V</i> , Å ³	895.2(1)	893.4(1)	893.8(1)	894.9(1)
Плотность, г/см ^{−3}	3.928	3.936	3.9338	3.929
Коэффициент поглощения, мм ^{−1}	6.496	6.509	6.506	6.499
<i>Условия съемки</i>				
Излучение, длина волны, Å	MoKα ($\lambda = 0.71073$)			
Угол 2θ, °	5.588–59.978	5.596–59.996	5.6–60	5.592–59.988
Диапазоны <i>h, k, l</i>	−12 → 10, −10 → 4, −19 → 9	−12 → 11, −10 → 4, −19 → 9	−13 → 12, −11 → 5, −21 → 9	−11 → 12, −4 → 10, −19 → 9
Всего рефлексов	3435	3418	4269	3423
Всего независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	1398 (0.0176)	1392 (0.0190)	1393 (0.0186)	1394 (0.0182)
Независимые рефлексы <i>cF</i> > 4σ(<i>F</i>)	1290	1292	1286	1279
<i>Параметры уточнения структуры</i>				
Метод уточнения	Метод наименьших квадратов F ²			
Весовые коэффициенты <i>a, b</i>	0.026000, 1.061000	0.025900, 0.166000	0.032237, 0.442543	0.029300, 0.0000
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	1398/0/91	1392/0/91	1393/0/91	1394/0/91
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)], w <i>R</i> ₂ [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	0.0206, 0.0487	0.0216, 0.0510	0.0225, 0.0543	0.0225, 0.0536
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (по всем данным)	0.0230, 0.0501	0.0240, 0.0520	0.0250, 0.0558	0.0253, 0.0551
Goof	1.015	1.116	1.039	1.112
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, (eÅ ^{−3})	0.62/−1.14	0.59/−1.31	0.68/−1.16	0.63/−1.25

Межатомные длины связи. Анализ изменения длин связей *M*–O (*M* – катион) в октаэдрах *Mo* *IO*₆, *Mo*2*O*₆ и *CuO*₆ выявил, в основном, несущественные изменения, которые при этом не находятся в прямой корреляции с термическим расширением изученного соединения. Наиболее значительные изменения по длинам связи представлены увеличением расстояния *Cu*–*O*₄ и идентичным сокращением противоположной связи *Cu*–*O*₇ на 0.029 Å. В меньшей степени проявляется растяжение связи *Cu*–*O*₅ на 0.012 Å и сокращение противоположной связи *Cu*–*O*₃ на 0.004 Å.

Межатомные углы. Анализ изменения межатомных углов проводился для внутриполиэдрических углов и углов на мостиковых атомах кислорода. Наиболее подвержены тепловому воздействию межатомные углы внутри октаэдра *CuO*₆ и межполиэдриче-

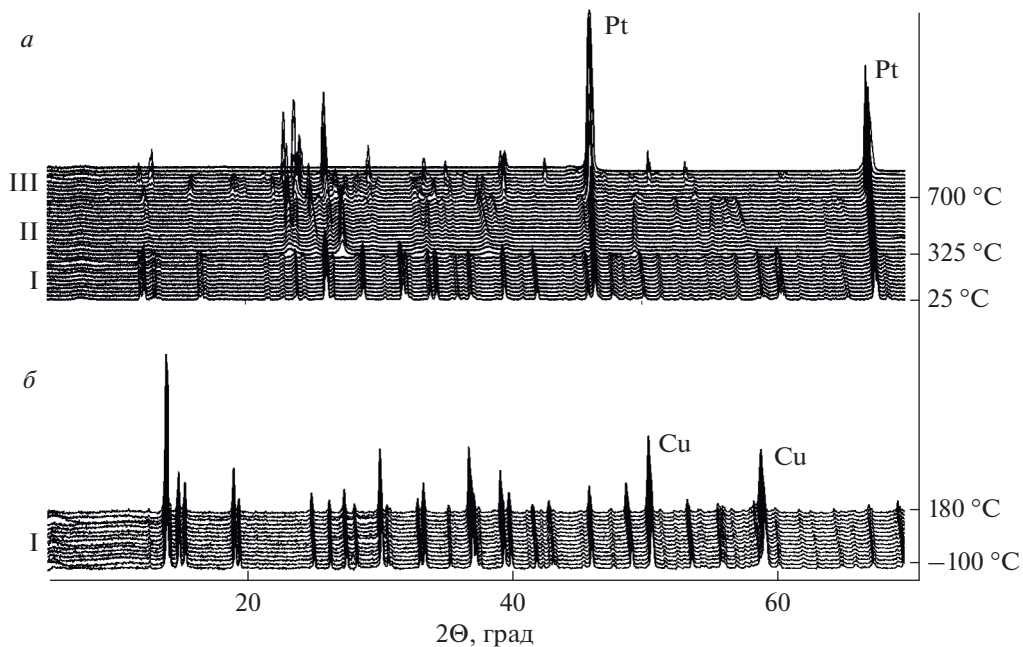


Рис. 2. Рентгенограммы: *a* – записанные в интервале температур от 25 до 900 °С, шаг 25 °С, I – $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, II – MoO_3 и $\alpha\text{-CuMoO}_4$, III – MoO_3 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, Pt – обозначение пиков платиновой подложки; *b* – записанные в интервале температур от –100 до 180 °С, Cu – обозначение пиков медной подложки.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns: *a* – in the temperature range 25–900 °C, step 25 °C, I – $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, II – MoO_3 and $\alpha\text{-CuMoO}_4$, III – MoO_3 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, Pt – designation of the platinum substrate peaks; *b* – in the range of temperature from –100 to 180 °C, Cu – designation of the copper substrate peaks.

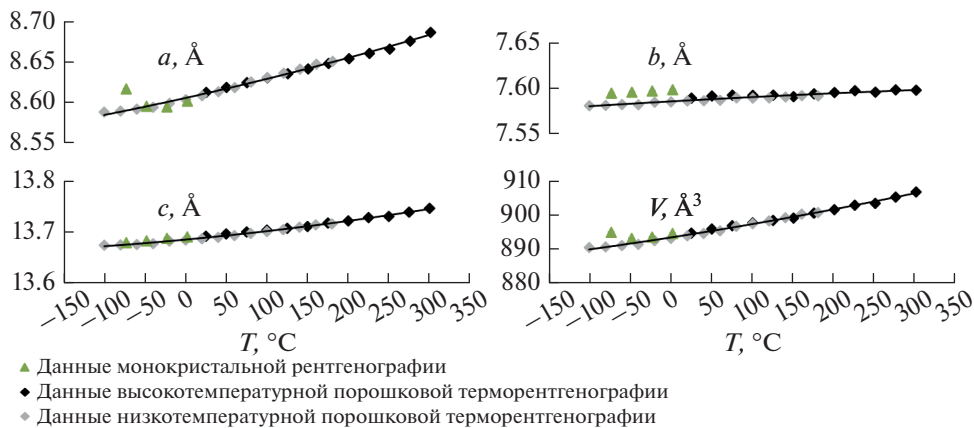


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры, полученные по данным рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной и высокотемпературной порошковой рентгенографии.

Fig. 3. Temperature dependences of the $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ unit-cell parameters obtained by single-crystal X-ray diffraction data, low- and high-temperature powder X-ray diffraction data.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах (по данным порошковой рентгенографии)

Table 3. Unit-cell parameters of $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ refined at different temperatures (according to X-ray powder diffraction data)

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
-100	8.5886(3)	7.5802(4)	13.6758(5)	891.59(6)
-80	8.5897(3)	7.5806(4)	13.6766(5)	892.76(6)
-60	8.5921(3)	7.5816(4)	13.6772(5)	893.37(6)
-40	8.5944(3)	7.5814(4)	13.6788(5)	894.19(7)
-20	8.5994(3)	7.5841(4)	13.6840(5)	894.97(8)
0	8.6038(3)	7.5845(4)	13.6857(5)	894.88(6)
20	8.6088(3)	7.5856(4)	13.6883(5)	896.20(8)
25	8.6127(4)	7.5886(5)	13.6932(6)	895.69(6)
40	8.6136(3)	7.5858(3)	13.6910(5)	897.18(8)
50	8.6190(4)	7.5910(5)	13.6976(7)	897.01(6)
60	8.6187(3)	7.5863(3)	13.6944(5)	898.02(8)
75	8.6248(4)	7.5920(5)	13.7016(7)	897.79(6)
80	8.6256(3)	7.5891(3)	13.6987(5)	898.61(6)
100	8.6308(4)	7.5918(5)	13.7053(7)	898.80(8)
100	8.6312(3)	7.5887(4)	13.7024(5)	899.57(6)
120	8.6365(3)	7.5889(4)	13.7062(5)	899.45(8)
125	8.6359(4)	7.5920(5)	13.7088(7)	900.67(6)
140	8.6416(3)	7.5899(4)	13.7110(5)	900.94(8)
150	8.6418(4)	7.5904(5)	13.7122(7)	901.11(6)
160	8.6476(3)	7.5915(4)	13.7155(5)	902.01(8)
175	8.6484(4)	7.5934(4)	13.7190(7)	903.35(8)
180	8.6512(3)	7.5910(4)	13.7175(5)	903.86(8)
200	8.6545(4)	7.5948(4)	13.7231(7)	905.74(9)
225	8.6609(4)	7.5969(5)	13.7296(7)	907.3(1)
250	8.6662(4)	7.5952(5)	13.7319(7)	891.59(6)
275	8.6760(4)	7.5978(6)	13.7404(7)	892.76(6)
300	8.6868(4)	7.5975(6)	13.7476(8)	893.37(6)

Таблица 4. Коэффициенты уравнений аппроксимации зависимостей параметров элементарной ячейки соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры, рассчитанные в программе Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014)

Table 4. Coefficients of approximation equations for dependences of unit-cell parameters on the temperature, calculated by Thermal Expansion Visualizing software (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014)

Параметры элементарной ячейки	n	p_0	$p_1 T \times 10^{-3}$	$p_2 T^2 \times 10^{-6}$	R^2
$a, \text{Å}$	1	8.606(1)	2.5(1)	—	0.99
$b, \text{Å}$	1	7.585(1)	0.5(1)	—	0.90
$c, \text{Å}$	2	13.687(1)	1.4(1)	1.9(3)	0.99

n – порядок аппроксимации, T – температура, R^2 – коэффициент детерминации для a, b, c , зависимость параметров элементарной ячейки от температуры описывается уравнением $f(T) = p_0 + p_1 T \times 10^{-3} + p_2 T^2 \times 10^{-6}$.

Таблица 5. Коэффициенты термического расширения ($^{\circ}\text{C}^{-1}$), $\times 10^{-6}$ для соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (коэффициенты α_a , α_b , α_c описывают тепловое расширение вдоль осей a , b , c соответственно, а α_V – объемное расширение)

Table 5. Coefficients of thermal expansion ($^{\circ}\text{C}^{-1}$), $\times 10^{-6}$ for $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (coefficients α_a , α_b , and α_c depict the thermal expansion along the axes a , b and c , respectively, and α_V depicts the volume expansion)

$T, ^{\circ}\text{C}$	α_a	α_b	α_c	$\alpha_V = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$	$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$
-100	28.7	6.1	7.9	42.7	4.7
0	28.6	6.1	10.6	45.3	4.7
100	28.5	6.1	13.3	47.9	4.7
200	28.4	6.0	16.0	50.4	4.7
300	28.4	6.0	18.7	53.1	4.7

ские углы на мостиковых атомах кислорода между полиэдрами CuO_6 и Mo_2O_6 , CuO_6 и Mo_1O_6 (рис. 6).

Динамика изменения углов октаэдра CuO_6 . С ростом температуры геометрия октаэдра CuO_6 изменяется следующим образом: происходит сокращение угла $\text{O5}-\text{Cu}-\text{O5}$ на 0.8° и одновременное приращение противоположного угла $\text{O3}-\text{Cu}-\text{O3}$ на 0.9° , что, тем не менее, не имеет прямой корреляции с характером анизотропии теплового расширения. В свою очередь, параллельно оси c происходит сокращение следующих углов: $\text{O3}-\text{Cu}-\text{O5}$ на 0.3° ; $\text{O4}-\text{Cu}-\text{O3}$ на 0.6° ; $\text{O7}-\text{Cu}-\text{O5}$ на 0.4° и $\text{O4}-\text{Cu}-\text{O7}$ на 1.5° . В то же время, вдоль оси a наблюдается сокращение угла $\text{O4}-\text{Cu}-\text{O5}$ на 1.1° , которое, однако, нивелируется более мощным растяжением противоположного ему угла $\text{O3}-\text{Cu}-\text{O7}$ на 1.7° . Такие структурные деформации внутри октаэдра CuO_6 в совокупности влияют на анизотропию теплового расширения в плоскости ac , вызывая растяжение структуры вдоль оси a и существенно ослабляя растяжение вдоль оси c (рис. 7, $a-e$).

Динамика изменения смежных углов CuO_6 и MoO_6 . Углы на мостиковых атомах кислорода между октаэдрами CuO_6 и MoO_6 в различной степени испытывают растяжение: $\text{Cu}-\text{O3}-\text{Mo2}$ на 0.5° , $\text{Cu}-\text{O4}-\text{Mo1}$ на 0.7° , $\text{Cu}-\text{O5}-\text{Mo2}$ на 0.8° и $\text{Cu}-\text{O7}-\text{Mo1}$ на 1.2° . Данные шарнирные деформации способствуют “распрямлению” медно-молибденовой ленты. При этом увеличение углов $\text{Cu}-\text{O3}-\text{Mo2}$ и $\text{Cu}-\text{O7}-\text{Mo1}$ вдоль кристаллографического направления a определяет направление максимального теплового расширения (рис. 7, $a-e$). Отмеченное выше растяжение углов $\text{Cu}-\text{O5}-\text{Mo2}$ и $\text{Cu}-\text{O4}-\text{Mo1}$ способствует расширению структуры вдоль оси c (направление со средним коэффициентом теплового расширения). А наименьшее тепловое расширение определяется направлением тримолибдатных цепочек (вытянутых вдоль оси b), не испытывающих значимые структурные изменения длин связей и межатомных углов (рис. 6; рис. 7, $z-e$).

Значительное увеличение коэффициента термического расширения α_c с ростом температуры, вероятно, связано с увеличением гибкости медных октаэдров и их соединения с молибденовыми октаэдрами, что отражается в изменении углов $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{O}-\text{Mo}$. При этом наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения α_a и α_b остаются практически неизменными в температурном интервале от -100 до 300°C (рис. 4, табл. 5).

По результатам исследования показано, что тримолибдатные цепочки представляют собой жесткие структурные блоки и определяют направление минимального расширения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наиболее подвержены воздействию высоких температур медные октаэдры и сочленения между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками: октаэдры CuO_6 испытывают угловые деформации, а сочленения – шарнирные, представленные в виде изменения межполиэдрических углов на мостиковых ато-

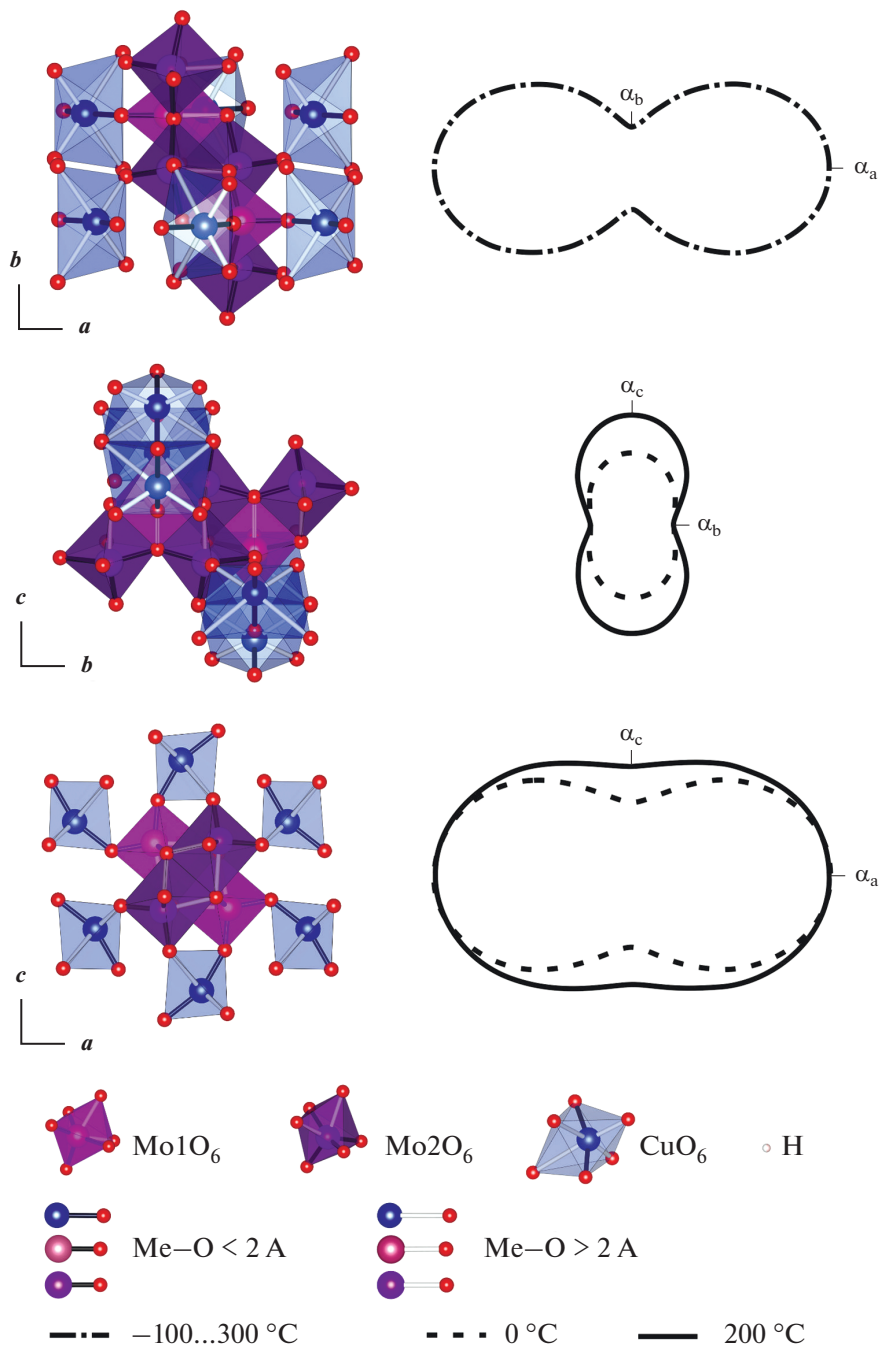


Рис. 4. Корреляция кристаллической структуры и фигур коэффициентов термического расширения при разных температурах для $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 4. Correlation of crystal structure and figures of thermal expansion coefficients at different temperatures, as related to the $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound.

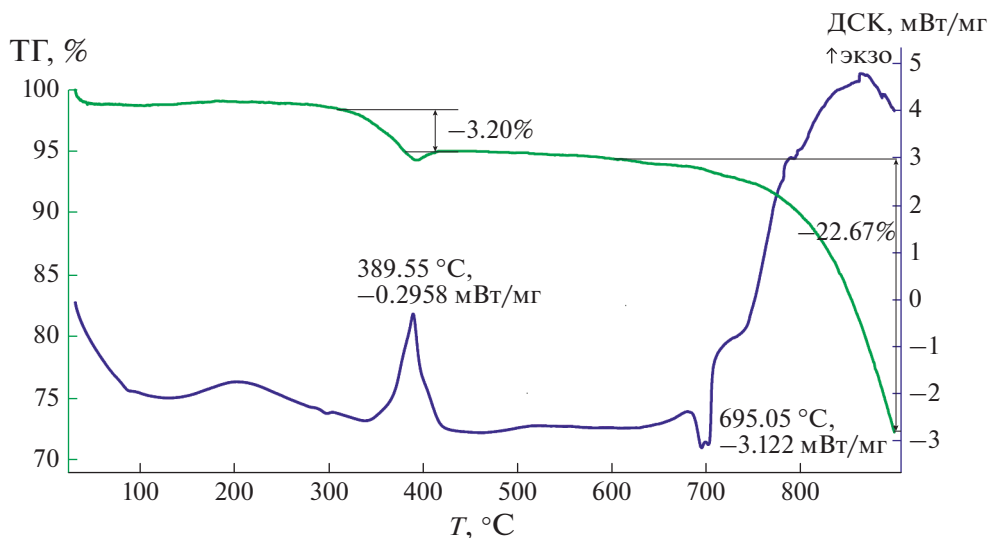


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА), записанные для $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от 30 до 900 °С.

Fig. 5. Curves of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) recorded for the $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the temperature range from 30 to 900° C.

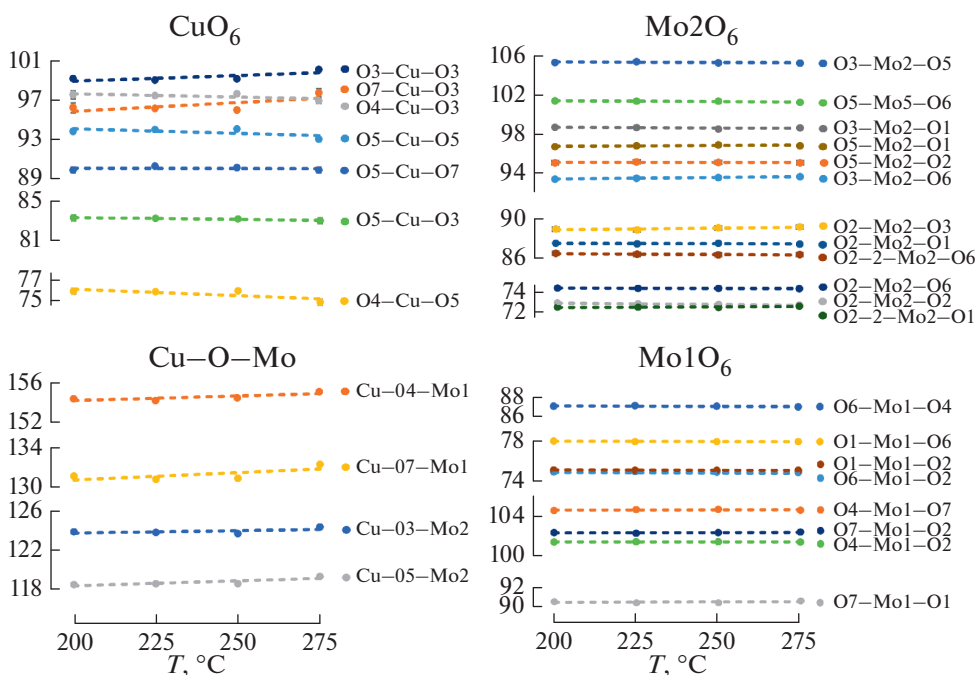


Рис. 6. Изменение межатомных углов O–Cu–O, O–Mo–O и Mo–O–Cu в зависимости от температуры.

Fig. 6. Change of interatomic angles O–Cu–O, O–Mo–O and Mo–O–Cu (°) as depending on temperature.

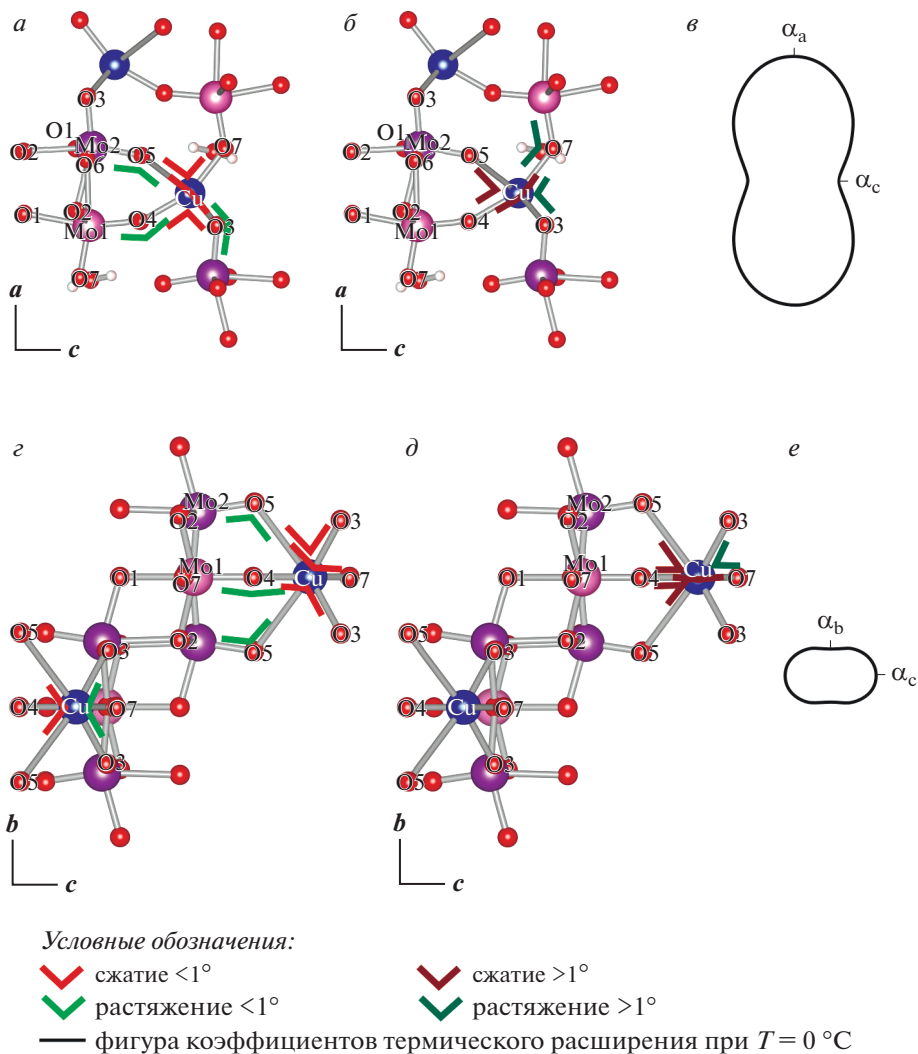


Рис. 7. Схема изменения межатомных углов в структуре соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости ac : a – меньше, чем на 1° ; b – больше, чем на 1° ; v – фигура коэффициентов термического расширения при температуре 0°C ; и в плоскости bc : z – меньше, чем на 1° ; d – больше, чем на 1° ; e – фигура коэффициентов термического расширения при температуре 0°C .

Fig. 7. Scheme of changes of interatomic angles in crystal structure of the $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound in the ac plane: a – less than 1° ; b – more than 1° ; v – figure of the thermal expansion coefficients at 0°C ; and in the bc plane: z – less than 1° ; d – more than 1° ; e – figure of the thermal expansion coefficients at 0°C .

мах кислорода. Данные деформации определяют направления максимального (растяжение углов O3-Cu-O7 , Cu-O3-Mo2 и Cu-O7-Mo1) и среднего (сокращение углов O3-Cu-O5 , O4-Cu-O3 , O7-Cu-O5 и O4-Cu-O7 при одновременном растяжении углов Cu-O5-Mo2 и Cu-O4-Mo1) термического расширения. Полученные результаты также свидетельствуют о некоторой структурной гибкости сочленения тримolib-

датных цепочек и возможности получения соединений, в которых медь изоморфно замещена другим двухвалентным катионом.

Сравнение с минералами Cu и Mo. Интересно также сравнить результаты этой работы с недавно полученными нами данными для молибдатов меди: линдгрениита $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, ссеничита $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$ и купромolibдита $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ (Ismagilova et al., 2019). Так, для линдгрениита, ссеничита и купромolibдита термическое расширение определялось анизотропией длин связей в медных полиэдрах (приращение длинных связей в результате нагрева было существенно сильнее приращения коротких) и преимущественной ориентацией длинных связей Cu–O (в случае, когда длинные связи Cu–O однонаправленные – анизотропия термического расширения проявлена сильнее). Похожие данные по прямой корреляции между анизотропией термического расширения и ориентацией длинных и коротких связей в медных полиэдрах были получены и для арсената Cu и Na, брадачекита, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ (Филатов и др., 2009).

Изученное в настоящей работе соединение $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ отличается от вышеуказанных молибдатов меди тем, что Mo шестикоординирован (расположен в октаэдре, а не в тетраэдре) и Mo сильно превалирует над Cu. Термическое поведение соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ принципиально отличается от такового для линдгрениита, ссеничита и купромolibдита. Так, не обнаружено корреляции между термическим расширением соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и распределением длин связей в медных, а также молибденовых октаэдрах. Напротив, анизотропия термического расширения соединения $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ определяется расположением тримolibдатных цепочек, угловыми деформациями в октаэдрах меди и шарнирными деформациями между медными октаэдрами и тримolibдатными цепочками. Таким образом, во всех изученных нами соединениях Cu и Mo (линдренит, ссеничит, купромolibдит и соединение $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$) медные полиэдры и сочленения таких полиэдров с жесткими структурными блоками оказались наиболее подвержены воздействию повышенных температур и влияли на анизотропию термического поведения, реализованную через изменение длин связей Cu–O (Ismagilova et al., 2019) или межатомных углов O–Cu–O и Cu–O–Mo (как показано в данной работе).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 20-35-90007 с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель”. Авторы выражают благодарность С.В. Кривовичеву за ценные замечания и помощь в интерпретации экспериментальных данных, а также М.Г. Кржижановской за консультацию и помощь при проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Филатов С.К., Рыбин Д.С., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П. Тепловое расширение новых минералов – арсенатов брадачекита $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ и урусовита $\text{Cu}(\text{AsAlO}_5)$ // ЗРМО. 2009. № 1. С. 136–143.

High-Temperature Behaviour of the $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Compound

R. M. Ismagilova^{a,*}, E. S. Zhitova^{a,b}, A. A. Zolotarev^a, and V. V. Shilovskikh^a

^aSaint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

^bInstitute of Volcanology and Seismology, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

*e-mail: rezedam.ismagilova@gmail.com

$\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals have been obtained by hydrothermal synthesis as a result of reaction between $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ at 220 °C during 7 days. The X-ray powder diffraction data in wide range of temperature have shown that the studied phase is stable within the range from –180 to 300 °C. Its thermal expansion is anisotropic, thermal expansion coefficients, calculated at $T = 100$ °C, are: $\alpha_a = 28.5$, $\alpha_b = 6.1$ and $\alpha_c = 13.3$ °C⁻¹. Structural changes have been analyzed by the structure refinement method based on the single-crystal X-ray diffraction data at different temperatures. Thermal expansion anisotropy is connected with the chain-structure type and the angle deformations caused by changes in inter-atomic angles in the CuO_6 octahedra and in inter-polyhedral angles between copper octahedron and trimolybdate chains. The high-temperature behavior of $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ is compared in the paper with behavior of chemically close copper molybdates – lindgrenite, szenicsite and cupromolybdate.

Keywords: copper and molybdenum compounds, trimolybdates, thermal expansion, dynamics of crystal structure

REFERENCES

- Agilent Technologies*. CrysAlisPro, Version 1.171.36.20, (release 27-06-2012). Santa Clara, California, USA, **2012**.
- Bruker-AXS*. TopasV4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany, **2009**.
- Burns P.C., Hawthorne F.C.* Coordination geometry pathways in Cu^{2+} oxy salt minerals. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 889.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.
- Filatov S.K., Rybin D.S., Krivovichev S.V., Vergasova L.P.* Thermal expansion of new arsenate minerals, bradaczekite, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, and urusovite, $\text{Cu}(\text{AsAlO}_5)$. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. N 1. P. 136–143. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposit.* **2009**. Vol. 51. N 8. P. 827–832).
- Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V.* Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, szenicsite, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$, and cupromolybdate, $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2019**. Vol. 46. N 5. P. 437–447.
- Konieczny P., Pelka R., Grzesiak-Nowak M., Szymańska A., Lasocha W., Wasiutynski T.* Magnetic properties of transition metal molybdates. *Acta Phys. Pol. A*. **2014**. Vol. 126. N 1. P. 250–251.
- Langreiter T., Kahlenberg V.* TEV – A Program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data. *Crystals*. **2015**. Vol. 5. N 1. P. 143–153.
- Lasocha W., Surga W., Hodorowicz S., Schenk H.* Crystal structure of the fibrillar zinc trimolybdate $\text{ZnMo}_3\text{O}_{10} \cdot 3.75 \text{H}_2\text{O}$ by powder diffraction methods. *Cryst. Res. Technol.* **1997**. Vol. 32. N 3. P. 455–462.
- Lysenko A.B., Senchyk G.A., Lukashuk L.V., Domasevitch K.V., Handke M., Lincke J., Krautscheid H., Rusanov E.B., Krämer K.W., Decurtin S., Liu S.H.* Composition space analysis in the development of copper molybdate hybrids decorated by a bifunctional pyrazolyl/1,2,4-triazole ligand. *Inorg. Chem.* **2016**. Vol. 55. N 1. P. 239–250.
- Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**. Vol. 44. N 6. P. 1272–1276.
- Senchyk G.A., Lysenko A.B., Babaryk A.A., Rusanov E.B., Krautscheid H., Neves P., Valente A.A., Gonçalves I.S., Krämer K.W., Liu S.-X., Decurtin S., Domasevitch K.V.* Triazolyl-based copper-molybdate hybrids: From composition space diagram to magnetism and catalytic performance. *Inorg. Chem.* **2014**. Vol. 53. N 19. P. 10112–10121.
- Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELX. *Acta Crystallogr.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
- Surga W., Hodorowicz S.* Studies of fibrillar forms of Co(II) and Ni(II) trimolybdates. *Pol. J. Chem.* **1988**. Vol. 62. P. 85–89.
- Tian C., Wang E., Li Y., Xu L., Hu C., Peng J.* A novel three-dimensional inorganic framework: hydrothermal synthesis and crystal structure of $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Solid State Chem.* **2004**. Vol. 177. P. 839–843.
- Wang H.-Y., Shi T., Chen Y.-G.* Synthesis, crystal structure and properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**. Vol. 70. P. 201–204.