

- 1991р. В. М. Іщенко, О. П. Перепелиця.
ІЧ-спектри гідратів подвійних молибдатов двох одновалентних катіонів.
- 1991г. В. Н. Ищенко, А. П. Перепелица.
ИК-спектры гидратов двойных молибдатов двух одновалентных катионов
- 1991y. V. N. Ischenko, A. P. Perepelytsya.
IR-spectra of hydrates double molybdates of onevalent cations.

Вивчення ІЧ-спектри гідратів подвійних молибдатов двох одновалентних катіонів складу $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) і $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), проаналізовані водневі зв'язки.

Изучение ИК-спектры гидратов двойных молибдатов двух одновалентных катионов состава $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) и $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), проанализированы водородные связи

IR-spectra of hydrates of double molybdates of two onevalent cations of composition $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) and $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), are learned, hydrogeniumal bonds are analysed.

Ключові слова: гідрати, подвійні молибдати, $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) і $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), ІЧ-спектри.

Ключевые слова: гидраты, двойные молибдаты, $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) и $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), ИК-спектры.

Keywords: hydrates, double molybdates, $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) and $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), IR-spectra.

ИК-СПЕКТРЫ ГИДРАТОВ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ДВУХ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ

Изучение ИК-спектры гидратов двойных молибдатов двух одновалентных катионов состава $\text{LiM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' - \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Проведено отнесение полос колебания в ИК-спектрах, проанализированы водородные связи, существующие в соединениях.

Двойные молибдаты двух одновалентных катионов состава $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{K}^+, \text{NH}_4, \text{Rb}^+$) и $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' - \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) получены ранее из водных растворов и изучена их термическая стабильность [1]. Рентгенографическое исследование позволило выделить в этих соединениях две структурные группы $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующиеся в ромбической сингонии.

Полный рентгеноструктурный анализ был проведен для соединений $\text{LiRbMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 7,870$, $b = 10,725$, $c = 13,015$ пр. гр. $Pcab$, $Z = 8$) [2] и $\text{NaCsMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 6,369$, $b = 8,025$, $c = 13,671$ пр. гр. $P222$, $Z = 4$) [3]. Рентгенограммы остальных соединений проиндцированы нами в рамках допущения изоструктурности LiMMoO_4 ($\text{M} - \text{K}^+, \text{NH}_4$) с $\text{LiRbMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaMMoO_4 ($\text{M}' - \text{K}^+, \text{Rb}^+$) с $\text{NaCsMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные кристаллографические данные представлены в таблице.

Основные кристаллографические данные для двойных молибдатов двух одновалентных катионов

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементов ячейки, Å			Z	ρ , г/см ³	
		a	b	c		Вычис- лено	Найдено
$\text{LiKMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$D_{2h}^{15} = Pcab$	7,75	10,63	12,85	8	2,77	2,73
$\text{LiNH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	7,85	10,68	12,92	8	2,45	2,44
$\text{NaKMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$D_2^1 = P222$	5,99	7,88	13,12	4	2,74	2,72
$\text{NaRbMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	6,19	8,01	13,48	4	2,98	-

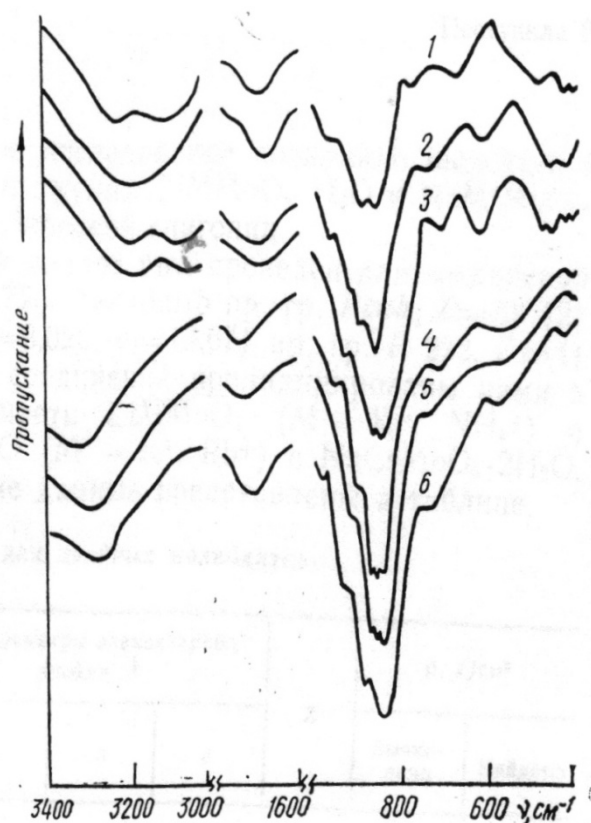
ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре UR-20 в интервале волновых чисел 400-1800 и 3000-3600 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Для записи ИК-спектров применяли полученные из водных растворов кристаллы, которые предварительно сушили при 70 °C ($\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или выдерживали в вакууме при комнатной температуре ($\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), поскольку исследования соединений методом ДТА указывает на наличие как кристаллизованной, так и частично адсорбированной воды.

ИК-спектры соединений показаны на рисунке. Отнесение полос колебаний Мо-тетраэдра проведено согласно закономерностям, установленным

в работе [4]. Полосы в области $910\text{--}930\text{ см}^{-1}$ отнесены к симметричным валентным колебаниям $\nu_1(A_1)$ иона MoO_4^{2-} . Широкая интенсивная полоса поглощения с тремя максимумами у $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и четырьмя у $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области $730\text{--}780\text{ см}^{-1}$ отнесена к антисимметричному колебанию $\nu_3(F_1)$ молибденового тетраэдра. Более сильное расщепление полос колебаний у соединений второго рода свидетельствует об увеличении у них деформированности Мо-тетраэдра.

Согласно рентгеноструктурным данным, полученным для $\text{LiRbMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2], в структуре выделяются слои двухэтажных гофрированных сеток из чередующихся Мо- и Li-тетраэдров. Мо-тетраэдр образует четыре атома кислорода, а большого размера Li-тетраэдр составлен из трех атомов кислорода (от трех Мо-тетраэдров) и атома кислорода молекулы воды. Между собой слои соединяются посредством Rb-катионов и водородных связей: длина водородной связи в слое $2,71\text{ Å}$, а между слоями $2,78\text{ Å}$.

В области валентных колебаний О-Н молекулы воды ($3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) в ИК-спектре исследуемых соединений наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения с одним максимумом у $\text{LiNH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двойных молибдатов с натрием и, двумя максимумами у $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}^+, \text{Rb}^+$). В ИК-спектре $\text{LiRbMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается два четко выраженных максимума – 3110 и 3220 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям молекул воды, образующих различные по прочности водородные связи. По уравнению Соколова [5] нами рассчитана энергия водородных связей, которая оказалась равной $42,3$ и $34,5\text{ кДж}$. В спектре двойных молибдатов с натрием наблюдается широкая



ИК-спектры $\text{LiMMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где M – K^+ (1), NH_4^+ (2), Rb^+ (3), и $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $M' = \text{K}^+$ (4), Rb^+ (5), Cs^+ (6).

интенсивная полоса с максимумом при 3320 (NaK-молибдат) и 3289 см^{-1} ($\text{NaCsMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Смещение полос воды в ИК-спектрах двойных молибдатов с нитрием в высокочастотную область свидетельствует и меньшей прочности у них водородных связей.

Полоса поглощения в области $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ отнесена к деформационным колебаниям молекул воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$). Поскольку расщепления полосы деформационного колебания не наблюдается, то весьма вероятно, что молекулы воды в гидратах двойных молибдатов с натрием кристаллохимически эквивалентны.

Кристаллизационная вода поглощает также в низкочастотной области ($300-600\text{ см}^{-1}$) благодаря либрационным колебаниям, причем чем прочнее Н-связь, тем более высокие значения имеют либрации. К либрационным колебаниям отнесены полосы поглощения средней интенсивности при 620 см^{-1} (молибдаты LiK и LiRb) и при 590 см^{-1} (для аммониевого соединения), а также малоинтенсивная полоса поглощения при 550 см^{-1} (для гидратов $\text{NaM}'\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, диффузионный характер полос колебаний воды в области $550-560\text{ см}^{-1}$ для исследуемых соединений подтверждает ранее сделанный вывод о различной прочности Н-связей: более прочные водородные связи в гидратах двойных молибдатов лития с калием, аммонием и рубидием и значительно менее прочные водородные связи в двойных молибдатах натрия с калием, рубидием и цезием.

1. Синтез монокристаллов гидратов двойных молибдатов двух одновалентных катионов из водных растворов / А. П. Перепелица, В. Н. Ищенко, М. В. Артеменко и др. // Журн. неорган. химии. – 1985. 30, №1. – С. 254-257.
2. Синтез моногидратов двойных молибдатов и вольфраматов лития с рубидием и калием $\text{M}+\text{Li}\text{ЭO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кристаллическая структура $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Р. Ф. Клевцова, Л. П. Соловьева, В. Н. Ищенко и др. // Кристаллография. – 1984. -29, № 2. – С. 232-234.
3. Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Клевцова П. Ф. Рентгеноструктурное исследование трех гидратных форм двойных молибдатов (вольфраматов) щелочных металлов // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии Мо и W. – Нальчик, 1988. – С. 129.
4. Hanuza J., Fomitsev V. V. Polarized IR and Raman spectra of $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ single crystal, and the ^{92}Mo - ^{100}Mo isotope effect // J. Mol. Struct. – 1980. – 66. – P. 1-24.
5. Корякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М.: Наука, 1973. – 173 с.

Киев. технолог. ин-т пищ. пром-сти

Поступило 25.12.90

Надійшла _____ 2013р. Украинский химический журнал 1991. Т. 57. № 11. с. 1126-1128.

В. Н. Ищенко, А. П. Перепелица.