

КЛЕВЦОВА Р. Ф., СОЛОВЬЕВА Л. П., ИЩЕНКО В. Н.,  
ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., КЛЕВЦОВ П. В.

СИНТЕЗ МОНОГИДРАТОВ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ  
И ВОЛЬФРАМАТОВ ЛИТИЯ С РУБИДИЕМ И КАЛИЕМ  
 $M^+LiЭO_4 \cdot H_2O$  И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $RbLiMoO_4 \cdot H_2O$

Монокристаллы  $M^+LiЭO_4 \cdot H_2O$ , где  $M=Rb, K, Э=Mo, W$ , полученные испарением водного раствора, рентгенографически изоструктурны. Определена кристаллическая структура  $RbLiMoO_4 \cdot H_2O$  и уточнена до  $R=0,066$  (пр. гр.  $D_{2h}^{15}=Pcab$ ,  $a=7,870(3)$ ,  $b=10,725(6)$ ,  $c=13,015(6)$ ,  $Z=8$ ). В структуре выделяются слои двухэтажных гофрированных сеток из чередующихся Мо- и Li-тетраэдров со средними расстояниями Мо - О и Li - О, равными 1,755 и 1,95 Å соответственно. Между собой слои соединяются посредством Rb-катионов и водородных связей. По данным порошковых дифрактограмм вычислены параметры элементарной ячейки остальных соединений.

Известны безводные двойные молибдаты и вольфраматы состава  $M^+LiЭO_4$ , где  $M=Rb$  и  $K$ ,  $Э=Mo$  и  $W$  полученные в процессе изучения диаграмм состояния соответствующих физико-химических систем [1—3] или сплавлением составных окисных компонентов [4, 5]. Для изучения возможности получения монокристаллов и кристаллографических исследований эти соединения нами синтезированы методом твердофазных реакций из стехиометрических смесей  $M_2^I O(M_2^I CO_3) + M_2^{II} O(M_2^{II} CO_3) + 2ЭO_3$  при температурах 500° ( $Э=Mo$ ) и 500-600 °С ( $Э=Mo$ ) в течение 100-150 ч с периодической гомогенизацией.

В ходе экспериментов установлено, что эти соединения гигроскопичны, легко присоединяют воду из воздуха с изменением рентгеновской дифракционной картины и, следовательно, образуют кристаллогидраты. В данной работе сообщаются результаты исследований гидратированных фаз: условий получения монокристаллов, их состава и структуры.

Непосредственным экспериментом установлено, что двойные молибдаты и вольфраматы  $M^+LiЭO_4$  с  $M=Rb$  и  $K$ , подобно изученному ранее негидратирующемуся  $CsLiMoO_4$  [6], обладают высокой растворимостью в воде, что позволило использовать водно-растворный метод для выращивания кристаллов.

Монокристаллы двойных молибдатов и вольфраматов лития с рубидием и калием получены медленным испарением при комнатной температуре водного раствора, приготовленного растворением продуктов твердофазного синтеза. Кристаллы всех соединений бесцветны, некоторые хорошо огранены. Состав кристаллов для молибдатов определен химическим анализом —  $M^+LiЭO_4 \cdot H_2O$ . Результаты химического анализа для  $RbLiMoO_4 \cdot H_2O$  следующие:

Найдено, %	Rb – 32,1,	Li – 2,5,	Mo – 37,7,	H <sub>2</sub> O – 6,8
Вычислен, %	Rb – 31,61,	Li – 2,56,	Mo – 35,49,	H <sub>2</sub> O – 6,66.

Судя по порошковым рентгенограммам (дифрактометр ДРОН-2,  $CuK_\alpha$ -излучение), все исследованные соединения изоструктурны. Рентгенограммы, записанные с обезвоженных и растертых кристаллов, идентичны рентгенограммам для безводных исходных порошков.

Из порошковых же рентгенограмм следует, что этот состав —  $M^+LiЭO_4 \cdot H_2O$  — приобретают при хранении на воздухе вещества, полученные твердофазным синтезом при высоких температурах. Процесс гидратации  $RbLiMoO_4$  в [1], очевидно, не был зафиксирован, и поэтому рентгенографические данные (межплоскостные расстояния и интенсивности отражений), приписанные этому соединению, в действительности, как показал сравнительный анализ, относятся к его монокристаллической форме.

Таблица 1

Результаты индирования дифрактограмм  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

hkl	d, Å	I	hkl	d, Å	I
111	5,70	20	151	2,061	8
020	5,36	6	052	2,043	7
112	4,54	25	135	2,037	4
121	4,20	60	225	2,015	8
200	3,931	3	332	2,012	8
113	3,586	13	144	2,006	15
211	3,553	30	243, 152	1,977	7
004	3,259	100	401	1,946	15
212	3,215	75	324	1,911	17
220	3,162	20	233	1,899	3
032	3,141	50	216, 153	1,873	15
123	3,105	40	341, 036	1,858	15
221	3,082	5	244	1,834	10
132	2,916	50	421	1,830	10
213	2,809	40	252, 136	1,809	14
024	2,786	4	403	1,793	9
040	2,687	2	160	1,747	5
223	2,576	12	161, 253	1,733	3
140	2,545	20	343	1,719	7
204, 311	2,500	12	127	1,713	6
141	2,481	3	431	1,710	7
042	2,478	2	245	1,691	5
232	2,445	2	217	1,664	5
214	2,438	2	316	1,654	3
320	2,359	10	351	1,650	3
224	2,276	5	335	1,644	2
125	2,249	15	008	1,630	1
240	2,220	7	155	1,623	6
313	2,202	3	163, 137	1,620	5
143	2,194	5	352	1,612	8
241	2,189	7	433	1,604	6
006	2,169	1	441	1,577	2
215	2,131	8	405	1,571	8
331	2,089	5	028	1,561	2
323, 044	2,074	4	164	1,540	6
116	2,059	7	255, 056	1,529	4

Таблица 2

Основные кристаллографические данные  $\text{M}^+\text{LiEO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Соединение	Параметры элементарной ячейки, Å			$d_x$ г/см <sup>3</sup> (Z = 8)	Пр. гр
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
$\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,870(3)	10,725(6)	13,015(6)	3,28	$D_{2h}^{15} = Pcab$
$\text{RbLiWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,89	10,78	13,05	4,30	то же
$\text{KLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,75	10,63	12,85	2,82	-
$\text{KLiWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,765	10,66	12,87	3,90	-

Содержание воды в кристаллах подтверждается ИК спектрами поглощения (спектрометр UR – 20). В области частот, характерных для валентных колебаний молекул воды, на спектрах наблюдается дублетная полоса поглощения, существенно смещенная в длинноволновую область (3200-3100 см<sup>-1</sup>), что свидетельствует о наличии в кристаллической структуре водородных связей О-Н...О [7].

Таблица 3

**Координаты базисных атомов и температурные параметры ( $\times 10^4$ )  
в структуре  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{изо}}$	$B_{\text{н}}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Mo	0,5638(1)	0,8746(1)	0,8738(1)	1,02	38	24	15	4	-4	1
Rb	0,3120(2)	0,7997(1)	0,6306(1)	1,56	57	34	25	5	-3	1
Li	0,489(3)	0,072(2)	0,675(2)	1,4	30	28	31	1	-19	2
O(1)	0,4441(14)	0,9875(9)	0,8059(7)	1,5	58	32	21	-11	-1	2
O(2)	0,4692(13)	0,8383(10)	0,9892(8)	1,8	73	44	23	11	5	-14
O(3)	0,5716(17)	0,7400(10)	0,7951(8)	1,7	100	25	24	4	-1	-4
O(4)	0,7697(12)	0,9335(9)	0,8968(7)	1,2	28	39	19	9	7	-6
H <sub>2</sub> O	0,6430(14)	0,9631(11)	0,6026(9)	1,9	35	66	32	2	-12	-7

Таблица 4

**Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град)  
в структуре  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma$  — стандартные отклонения)**

Mo-тетраэдр					
Mo—O(2)	1,72	O(1)—O(3)	2,84	O(1)—Mo—O(3)	106,7
—O(4)	1,76	O(2)—O(4)	2,84	O(2)—Mo—O(4)	109,2
—O(1)	1,77	O(2)—O(3)	2,85	O(1)—Mo—O(4)	109,2
—O(3)	1,77	O(1)—O(2)	2,88	O(2)—Mo—O(3)	109,6
		O(1)—O(4)	2,88	O(3)—Mo—O(4)	111,0
		O(3)—O(4)	2,91	O(1)—Mo—O(2)	111,1
$\langle \text{Mo—O} \rangle$	1,755	$\langle \text{O—O} \rangle$	2,87	$\langle \text{O—Mo—O} \rangle$	109,5
$\sigma$	0,01	$\sigma$	0,01–0,02	$\sigma$	0,4
Li-тетраэдр					
Li—H <sub>2</sub> O	1,93	O(1)—H <sub>2</sub> O	3,08	O(1)—Li—O(4)	104,1
—O(3)	1,96	O(1)—O(4)	3,09	O(1)—Li—H <sub>2</sub> O	104,8
—O(4)	1,96	O(4)—H <sub>2</sub> O	3,14	O(4)—Li—H <sub>2</sub> O	107,7
—O(1)	1,96	O(1)—O(3)	3,17	O(1)—Li—O(3)	108,0
		O(3)—O(4)	3,30	O(3)—Li—O(4)	114,6
		O(3)—H <sub>2</sub> O	3,30	O(3)—Li—H <sub>2</sub> O	116,3
$\langle \text{Li—O} \rangle$	1,95	$\langle \text{O—O} \rangle$	3,18	$\langle \text{O—Li—O} \rangle$	109,3
$\sigma$	0,03	$\sigma$	0,01–0,02	$\sigma$	0,8
Rb-полиэдр					
Rb—O(3')	2,89	Rb—O(3)	3,03		
—O(4)	2,90	—H <sub>2</sub> O	3,14		
—O(2)	2,91	—H <sub>2</sub> O'	3,16		
—O(2')	2,92	—O(1)	3,22		
		$\langle \text{Rb—O} \rangle$	3,02		
		$\sigma$	0,01		
Кратчайшие межкаатионные расстояния					
Mo—Mo	4,362				
Mo—Rb	4,002	4,164	3,820	3,952	
Mo—Li	3,449	3,360	3,398		(тетраэдры с общими вершинами)
Rb—Li	3,284	3,784	3,847		
Rb—Rb	4,077				
$\sigma$	0,001				

Моногидраты двойных молибдатов и вольфраматов  $M^+\text{LiEO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Rb}, \text{K}$ ) кристаллизуются в ромбической сингонии. Их порошковые дифрактограммы проиндексированы с учетом монокристалльных данных для  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученных на автодифрактометре «Синтекс P2<sub>1</sub>». Результаты измерений и индексирования дифрактограммы моногидрата RbLi-молибдата представлены в табл. 1, а вычисленные параметры элементарной ячейки для всех соединений — в табл. 2.

Дифракционный материал для рентгеноструктурного изучения  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получен с монокристалла призматической формы с линейными размерами 0,34×0,30×0,25 мм. Он включал интенсивность 1670 независимых отражений ( $c \geq 3\sigma$ ), полученных методом (2 $\theta$ - $\theta$ )-сканирования на  $\text{MoK}_\alpha$  — излучения,  $\sin\theta/\lambda \leq 0,905 \text{ \AA}^{-1}$ . По погасаниям однозначно

определена пр.гр.  $D_{2h}^{15}=Pcab$ . В ячейке объема  $v = 1098,54 \text{ \AA}^3$  размещаются восемь формульных единиц  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

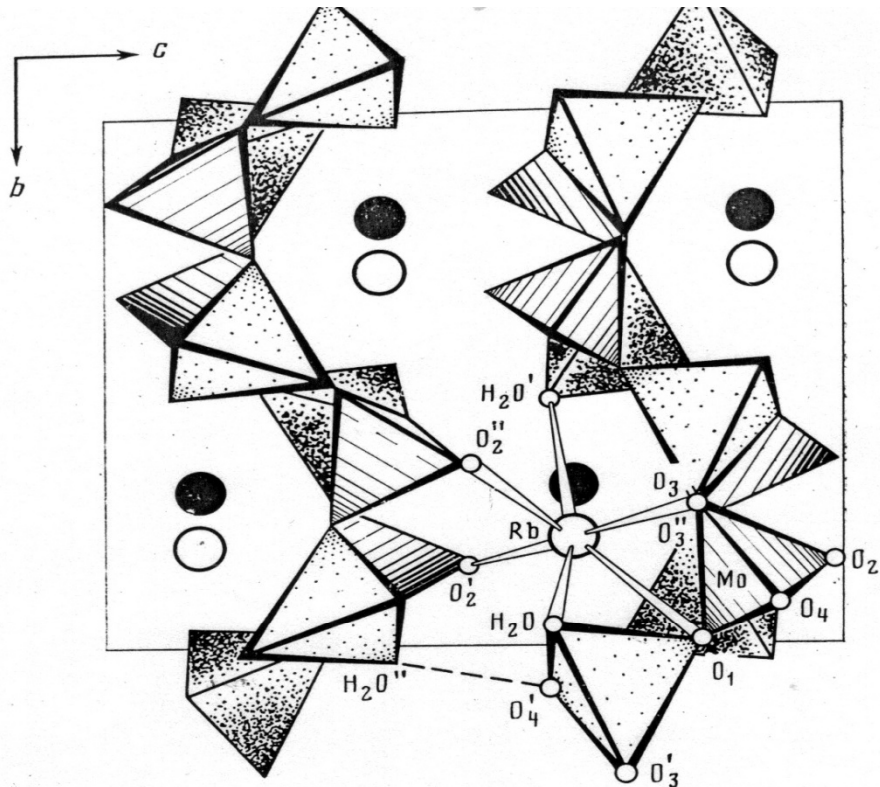


Рис. 1. Проекция структуры  $\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вдоль  $[100]$   
В правом нижнем углу показаны связи  $\text{Rb}-\text{O}$ . Штриховой линией обозначена водородная связь  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}(4)$

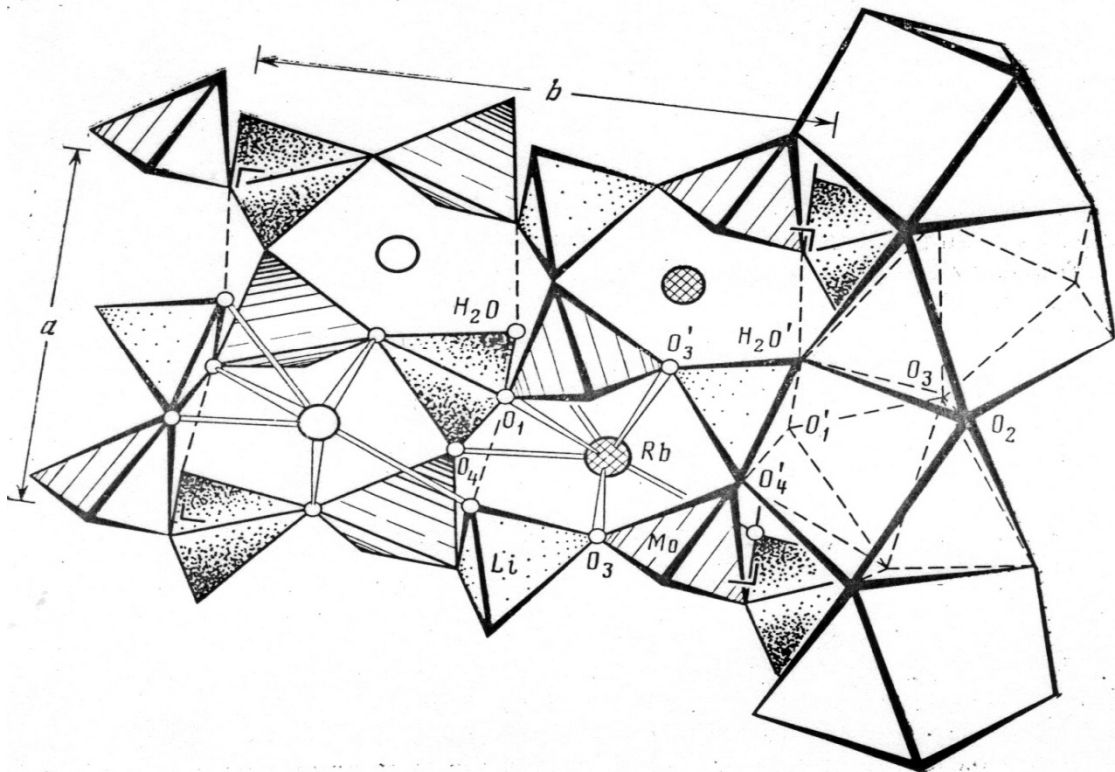


Рис. 2. Двухэтажный слой из шестерных колец Мо- и Li-тетраэдров, параллельный  $(001)$

Показаны шесть связей  $\text{Rb}-\text{O}$  в слое и водородная связь  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}(1)$  (пунктиром). В правой части рисунка изображена непрерывная колонка Rb-полиэдров, параллельная  $[100]$

Пересчет интенсивностей в  $|F_{hkl}|$  выполнен на специализированной системе XTL «Синтекс»; поправка на поглощение ( $\mu=115,4 \text{ см}^{-1}$ ) и остальные структурные расчеты проведены по комплексу программ СТРУКТУРА на ЭВМ ЕС-1050 [8].

Структура расшифрована с использованием прямых методов. На E-синтезе, соответствующем выбранному варианту, надежно фиксировали положение двух атомов Mo и Rb. На рассчитанном синтезе  $p(xyz)$  с учетом вклада этих двух атомов проявилось пять пиков, одинаковых по мощности. Четыре из них, согласно кристаллохимическим закономерностям, соответствовали атомам кислорода MoO<sub>4</sub>-тетраэдра, а пятый, не связанный с атомом Mo, отождествлен с атомом O молекулы воды. Учитывая найденные семь атомов (при  $R=0,104$ ), рассчитали разностный синтез  $\Delta p(xyz)$ , на котором выявили последний, самый легкий (кроме атомов H) атом Li.

Полученная модель структуры уточнена МНК в изотропном приближении до  $R=0,073$ , а учет анизотропии снизил его значение до  $R=0,066$ . На заключительном синтезе не проявилось никаких дополнительных пиков, которые могли бы указать на отклонение формулы соединения от RbLiMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Окончательные координаты атомов с их стандартными отклонениями и тепловыми параметрами помещены в табл. 3, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 4.

Структура RbLiMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O составлена из деформированных Mo- и Li- тетраэдров и Rb-полиэдров. Mo-тетраэдр образуют четыре атома O, а большего размера Li-тетраэдр составлен из трех атомов O (от трех Mo- тетраэдров) и атома O молекулы воды. Форму полиэдра, образованного вокруг атома рубидия, можно трактовать как двухшапочную тригональную призму, две боковые грани которой центрированы атомом O(1) и молекулой H<sub>2</sub>O.

Все межатомные расстояния в структуре и валентные углы лежат в пределах стандартных значений для молибдатов [6, 9].

Общий вид структуры вдоль [100] изображен на рис. 1, где видны гофрированные слои из Mo- и Li-тетраэдров. В этих же слоях, ближе к их границе, располагаются и катионы Rb. Если рассматривать ближайшие расстояния Rb-O, непрерывно изменяющиеся от 2,89 до 3,22 Å, то из восьми связей шесть расположены внутри слоя и только две связи Rb-O(2) и Rb-O(2') направлены к соседнему слою.

На рис. 2 показан один из слоев, составляющих структуру RbLiMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. В нем чередующиеся Mo- и Li-тетраэдры, соединенные общими вершинами, образуют шестичленные кольца с формулой (LiMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). Каждый Li-тетраэдр окружен тремя Mo-тетраэдрами, и, наоборот, каждый Mo-тетраэдр окружен тремя Li-тетраэдрами. Три различные расстояния Li—Mo изменяются в узких пределах и равны 3,360; 3,398; 3,449 Å, а связи Li—O—Mo образуют углы 128,5; 130,9; 135,7°. За счет проходящих в слое при  $z=1/4$  и  $3/4$  скользящих плоскостей  $b$  тетраэдры располагаются на двух уровнях. В каждом углублении с обеих сторон слоя вдоль [100] располагаются непрерывные зигзагообразные колонки Rb полиэдров, размноженных скользящей плоскостью  $a$  и связанных общей гранью O(2)-O(2)-H<sub>2</sub>O. Одна из таких колонок показана в правой части рис. 2.

Входящая в исследованное соединение RbLiMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O молекула воды образует водородные связи с атомами O(1) и O(4), удаленными от нее на расстоянии 2,71 и 2,78 Å соответственно и образующими угол O(1)—H<sub>2</sub>O—O(4), равный 103,3°. На рис. 1 и 2 эти связи показаны штриховой линией. Подобно схеме водородных связей для одной из молекул воды в структуре гидрата Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [9] в исследованной структуре одна связь O—H...O(1) расположена в слое, а вторая O—H...O(4) стягивает слои между собой, дополняя усилия двух связей Rb—O.

### Литература

1. Самусева Р.Г., Бобкова М.В., Плющев В.Е., Ж. неорг. химии, 1969, 14, 3140.
2. Беляев И. Н. Ж. неорг. химии, 1961, 6, 1178.
3. Дробашева Т.И., Бухалова Г. А., Богодухова Н. А. Ж. неорг. химии, 1976, 21, 2774.
4. Okada K., Ossaka J. J. Solid. State Chem., 1981, 37, 325.
5. Okada K., Ossaka J. J. Acta crystallogr., B, 1980, 36, 657.

6. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В., Александров К.С. Докл. АН СССР, 1980, 255, 1379.

7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.

8. Соловьева Л.П., Овчинникова В.Е., Ипатова Е.Н., Андрианов В.И. Структура.

Система программ для рентгеноструктурных расчетов. М.: Ин-т тектоники и геофиз. ДВНЦ АН СССР, Ин-т кристаллогр. АН СССР, 1981.

9. Matsumoto K., Kobayashi A., Sasaki Y. Bull. Chem. Soc. Japen, 1975, 48, 1009.

Институт неорганической химии

СО АН СССР

Институт катализа СО АН СССР

Киевский технологический институт

пищевой промышленности

Поступило в редакцию

17.02.1983