

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 535.34:543.424:536.7:546.776'311.786'311

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 1992 г. Фомичев В.В., Полозникова М.Э., Кондратов О.И.

Представлены и проанализированы результаты рентгенофлуоресцентных, спектроскопических (спектры ИК-поглощения и КР) и термодинамических исследований молибдатов и вольфраматов щелочных элементов состава $A_2M_nO_{3n+1}$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs, M = Mo, W$). Рассмотрены закономерности колебательных спектров, энергий активации и кристаллической решетки в зависимости от особенностей строения рассматриваемых соединений.

Библиография — 59 ссылок.

11

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1601
II. Кристаллохимия молибдатов и вольфраматов щелочных элементов.....	1602
III. Колебательные спектры.....	1606
IV. Устойчивость кристаллов.....	1617

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия отмечался повышенный интерес исследователей к изучению молибдатов и вольфраматов различного состава. Существенно расширился круг соединений, структура которых определена с применением прецизионной техники. Установлено, что молибдаты и вольфраматы могут образовывать множество принципиально отличающихся структур. Число реализующихся для них структурных типов исчисляется десятками. При этом демонстрируется способность молибдена и вольфрама к формированию различных кислородных координационных полиэдров, склонных к конденсации при соответствующих соотношениях катионов.

Общие кристаллохимические закономерности молибдатов и вольфраматов представлены в монографиях [1, 2], однако среди них соединения щелочных элементов далеко не всегда являлись предметом рассмотрения.

Большое число публикаций посвящено исследованию молибдатов и вольфраматов методами колебательной спектроскопии (спектры ИК-поглощения и спонтанного КР) [3—5]. Однако каких-либо серьезных попыток объединить имеющийся материал и обобщить его вместе с рентгенофлуоресцентными данными до последнего времени не предпринималось.

Настоящая работа призвана заполнить этот пробел. Авторами проведена интерпретация колебательных спектров молибдатов и вольфрамов щелочных элементов на основе анализа их кристаллического строения, предложено объяснение изменений спектральных и термодинамических характеристик по ряду соединений. Однако следует отметить, что сведения по термодинамике молибдатов и вольфрамов разрознены и весьма немногочисленны. Расчеты некоторых величин (энергий атомизации, энергий кристаллической решетки) выполнены авторами с использованием известных экспериментальных данных. Подобной информации и в таком объеме не содержит ни одна из известных публикаций.

Для рассматриваемых соединений характерны структуры с дискретными тетраэдрическими или октаэдрическими координационными кислородными полиэдрами, а также различными вариантами их сопряжения с образованием цепочечных или блочных структур. В то же время щелочные катионы вносят наименьшее возмущение в энергетику молибден(вольфрам)-кислородных ансамблей по сравнению с катионами других элементов. Колебания катионных подрешеток не смешиваются с колебаниями молибден(вольфрам)-кислородных систем. Исключение составляют соединения лития, частоты колебаний катионов которого проявляются в области деформационных колебаний кислородных полиэдров, однако и они могут быть достаточно уверенно выделены в экспериментах с изотопозамещенными по литию (^6Li — ^7Li) образцами.

Таким образом, определяющими факторами, влияющими на энергетические характеристики рассматриваемых молибдатов и вольфрамов (частоты колебаний, термодинамические величины) являются особенности строения молибден(вольфрам)-кислородных систем и природа межатомных взаимодействий в них. Полученные для них корреляции могут быть успешно использованы при интерпретации результатов исследований молибдатов и вольфрамов элементов, образующих более прочные связи катион—кислород с заметным вкладом ковалентности.

II. КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Молибдаты и вольфраматы щелочных элементов в соответствии с типами молибден(вольфрам)-кислородных полиэдров и способом их сочленений принято делить на четыре структурных семейства [1]:

- структуры с изолированными тетраэдрическими анионами MO_4 ,
- структуры с цепочечными анионными мотивами, составленными из тетраэдров MO_4 (или пирамид MO_3) и октаэдров MO_6 ,
- полигонно-сетчатые структуры, в основе которых лежат связанные вершинами октаэдры MO_6 ,
- блочные структуры, образованные сопряженными по ребрам октаэдрами MO_6 .

Первое семейство составляют соединения общей формулы A_2MO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), для которых соотношение $\text{MO}_3 : \text{A}_2\text{O}$ равно единице. Их структура образована изолированными тетраэдрами MO_4 . Тип координационного полиэдра щелочного металла обусловлен величиной его ионного радиуса и меняется при переходе по ряду от лития к цезию в соответствии с ростом КЧ катиона А от 4 до 10 (табл. 1).

Так, литий в структурах Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 [6, 7] находится в плотном тетраэдрическом окружении (структурный тип гексагонального фенацита BeSiO_4 [7]). При переходе к Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 [8, 9] реализуется шпинельная структура с октаэдрическим окружением катионов натрия кислородом. Дальнейшее увеличение катиона щелочного металла влечет за собой повышение его КЧ в K_2MoO_4 и K_2WO_4 , а также в Rb_2MoO_4 и Rb_2WO_4 [10, 11] до 8, в то время как для наибольшего в рассматриваемом ряду катиона цезия в Cs_2MoO_4 и Cs_2WO_4 [12] реализуются два типа координационных полиэдров с КЧ 6 и 10.

Так как ионные радиусы молибдена и вольфрама в высших степенях окисления достаточно близки [5], можно ожидать изоморфности молибдатов и вольфрамов с одинаковыми щелочными катионами. Однако это предположение выполняется только

Изменение структурных особенностей в ряду молибдатов и вольфраматов щелочных металлов

Соединение	Структурное семейство	Пространственная группа симметрии	Z	KЧ _A	r_{A-O}	KЧ _M	r_{M-O}^*	Ссылки
Li ₂ MoO ₄	Структура с тетраэдрическими комплексами MO ₄ ²⁻	$R\bar{3}$	6	4				[7]
Li ₂ WO ₄	То же	$R\bar{3}$	6	4	1,96(8)	4	1,79(8)	[6]
Na ₂ MoO ₄	»	$Fd\bar{3}m$	8	6				[8]
Na ₂ WO ₄	»	$Fd\bar{3}m$	8	6	2,378(8)	4	1,819(8)	[9]
K ₂ MoO ₄	»	$C2/m$	4	8	2,74(1)–3,21(1)	4	1,76(1)	[10, 11]
K ₂ WO ₄	»	$C2/m$	4	8				[10, 11]
Rb ₂ MoO ₄	»	$C2/m$	—	—				[10, 11]
Rb ₂ WO ₄	»	$C2/m$	—	—				[10, 12]
Cs ₂ MoO ₄	»	$Pnam$	4	4,10				[12]
Cs ₂ WO ₄	»	$Pnam$	4	4,10				[12]
Li ₂ W ₂ O ₇	Структура с октаэдрическими комплексами	$P\bar{1}$	2	4	1,90(5)–2,11(4)	6	1,74(2)–2,30(1)	[14]
Na ₂ Mo ₂ O ₇	Цепочечная структура с тетраэдрами и октаэдрами	$Cmca$	8	6	1,2–1,75	4 6	1,71; 1,75; 1,69; 1,90; 2,26	[15]
Na ₂ W ₂ O ₇	То же	$Cmca$	8	6	2,35(2)–2,56(1)	4 6	1,76; 1,807(9) 1,725; 1,921; 2,252	[16]
K ₂ Mo ₂ O ₇	»	$P\bar{1}$	2	9	2,59–3,64	4 6	1,75–1,80 1,75; 1,76; 1,83; 2,10; 2,17; 2,27	[17]
K ₂ Mo ₃ O ₁₀	Цепочечные структуры с тригональными бипирамидами и октаэдрами	$C2/c$	4	10	2,64–3,47	5 6	1,64–2,08 1,69; 1,99; 2,11	[18]
Rb ₂ Mo ₃ O ₁₀	То же	$C2/c$	4	10				[19]
Cs ₂ Mo ₃ O ₁₀	»	$C2/c$	4	10				[19]
K ₂ W ₃ O ₁₀	Полигонно-сетчатая	$P2/c$	6	9,13	2,58(4)–3,55(4)	6	1,68(5)–2,21(3)	[20]
Li ₂ Mo ₄ O ₁₃	Блочная структура	$P\bar{1}$	3	6	1,91(3)–2,58(3)	6	1,68(1)–2,47(1)	[21]
Na ₂ W ₄ O ₁₃	Полигонно-сетчатая	$P\bar{1}$	1	5	2,16–2,65	6	1,71–2,28	[22]
K ₂ Mo ₄ O ₁₃	Цепочечная структура с октаэдрами	$P\bar{1}$	2	8	2,67(3)–3,37(4)	6	1,67(3)–2,39(3)	[25]
K ₂ W ₄ O ₁₃	Полигонно-сетчатая структура с октаэдрами	$P\bar{3}$	3	14,18	2,72(3)–3,75(4)	6	1,75(3)–2,12(4)	[23, 24]
Rb ₂ Mo ₄ O ₁₃	То же	$P\bar{1}$	2	8				[25]
Rb ₂ Mo ₅ O ₁₆	Блочные структуры	$C2/c$	4	10				[26]
Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆	То же	$C2/c$	4	10	2,96–3,41	6	1,70–2,51	[27]
Rb ₂ Mo ₇ O ₂₂	»	$C2/c$	4	10				[26]
Cs ₂ Mo ₇ O ₂₂	»	$C2/c$	4	10	2,94–3,53	6	1,70–2,51	[26]

*Для ряда соединений с цепочечными структурами из тетраэдров и октаэдров приведены все значения r_{M-O} (окт.) в следующем порядке: r_{M-O} (концевое), r_{M-O} (мостиковое, *транс*), r_{M-O} (мостиковое *дис*).

для низкотемпературных модификаций A_2MO_4 . С увеличением отношения $MO_3 : A_2O$ проявляются различия в структурах изополимолибдатов и изополивольфраматов. Тем не менее в обоих случаях характерно образование систем конденсированных полиэдров MO_n ($n = 4, 5, 6$).

Структура $Li_2W_2O_7$, кристаллизующегося в триклинной сингонии [6], составлена из тетраэдров LiO_4 и искаженных октаэдров WO_6 , объединенных через общие ребра в анионы $(W_2O_7)^{2-}$, которые в свою очередь формируют бесконечные цепи. Переход к большему катиону, натрию, в $Na_2Mo_2O_7$ [7] и $Na_2W_2O_7$ [8] приводит к изменению координации как щелочного металла, так и молибдена (вольфрама). Образующие бесконечные цепи анионы $(M_2O_7)^{2-}$ в этом случае составлены из тетраэдров MO_4 и октаэдров MO_6 , имеющих общие вершины. Такое совмещение различных координационных полиэдров характерно для стереохимии молибдена и в значительной степени вольфрама. Натрий имеет октаэдрическую координацию в случае $Na_2Mo_2O_7$ и занимает два набора положений — в кислородных октаэдрах и пентагональных пирамидах — в структуре $Na_2W_2O_7$.

Дальнейшее увеличение размера щелочного катиона сопровождается ростом его КЧ до 9. Структура $K_2Mo_2O_7$ [9], как и $Na_2Mo_2O_7$, построена из цепочек молибден-кислородных тетраэдров и октаэдров, но взаимное их расположение иное — пара октаэдров имеет общее ребро и посредством двух тетраэдров, через общие вершины, связана со следующей парой. Каждый тетраэдр и октаэдр имеют по две свободные вершины.

Увеличение соотношения $MO_3 : A_2O$ до трех приводит к реализации в структуре $K_2Mo_3O_{10}$ [10, 11] цепей нового типа — из квадратно-пирамидальных полиэдров MoO_5 и октаэдров MoO_6 . Звено цепи составляют октаэдр и две пирамиды, причем каждый октаэдр связан через вершины с четырьмя пирамидами.

Таким образом можно определить общую тенденцию в изменении цепочечных структур при переходе от $Na_2Mo_2O_7$ к $K_2Mo_2O_7$ и $K_2Mo_3O_{10}$. В случае $Na_2Mo_2O_7$ октаэдры соединяются вершинами и дополнительно связываются попарно тетраэдрами. Для $K_2Mo_2O_7$ характерно объединение ребер двух соседних октаэдров, каждая пара через вершины двух тетраэдров соединяется со следующей, при этом относительное количество тетраэдрически координированных атомов молибдена увеличивается по сравнению с $Na_2Mo_2O_7$. В структуре $K_2Mo_3O_{10}$ все октаэдры сочленяются через пары тетраэдров, что сопровождается переходом последних в искаженные тетрагональные пирамиды в результате образования пятой, удлиненной связи $Mo-O$ при их существенном сближении.

Сравнение октаэдров MoO_6 в рассмотренных структурах позволило выявить ряд закономерностей в длинах связей $Mo-O$:

- отмечена тенденция к образованию двух длинных, двух коротких и двух средних связей центрального атома с кислородом,

- в *транс*-положении к короткой связи находится длинная, причем чем короче (прочнее) первая, тем обычно длиннее (слабее) вторая,

- средние расстояния $Mo-O$ довольно близки в соединениях различного состава ($\sim 1,94$ Å).

Эти закономерности справедливы и для октаэдров WO_6 в структуре $Na_2W_2O_7$ [8].

Следует отметить, что уменьшение длин связей $Mo_{\text{тетр}}-O$ во всех случаях сопровождается удлинением сопряженных связей $O-Mo$, при этом тетраэдр становится квазисвободным (ближайшие к нему связи в октаэдре ослаблены, а связи в самом тетраэдре усилены).

Хотя расстояния молибден-кислород существенно различаются, длины ребер $O....O$ октаэдров укладываются в довольно узкий интервал $2,75 \pm 0,1$ Å. Стремление кислородных атомов расположиться на равновесных расстояниях друг от друга влияет на величину и форму угловых искажений. При этом на одной, двух или трех *цис*-располо-

женных связях Mo—O электронная плотность, видимо, увеличивается, в то время как на других — понижается. Данное явление может носить характер *транс-эффекта*.

Полимолибдаты $K_2Mo_3O_{10}$, $Rb_2Mo_3O_{10}$ и $Cs_2Mo_3O_{10}$ [11] изоструктурны. Строение $K_2W_3O_{10}$ [12] существенно отличается от строения молибдатов аналогичного состава и являются простейшим для рассматриваемых соединений примером полигонно-сетчатой структуры с плоскими сетками, составленных из ансамблей октаэдров WO_6 , объединенных в бесконечные цепи, и каналов, пронизывающих всю структуру. Катион калия занимает позиции в каналах с координационными числами 9 и 13.

Дальнейшее увеличение соотношения $MO_3 : A_2O$ до 4 и больше сопровождается перемещением атомов молибдена (вольфрама) к исключительно октаэдрической координации. Таким образом, при переходе от простого молибдата к ди-, три- и тетрамолибдатам координация молибдена кислородом меняется от тетраэдрической к смешанной тетраэдрической с октаэдрической, квадратно-пирамидальной с октаэдрической и, наконец, к чисто октаэдрической.

Дефицит атомов кислорода в тетрамолибдатах требует ощутимого объединения ребер и (или) вершин октаэдров. Так, структура $Li_2Mo_4O_{13}$ [13] имеет трехмерный блочный характер. Структура $Na_2W_4O_{13}$ [14] составлена из четверок сопряженных по ребрам октаэдров WO_6 , объединенных в бесконечную цепь также через общие ребра, в то время как туннельная структура $K_2W_4O_{13}$ [15, 16] содержит октаэдры WO_6 , связанные общими вершинами в шестичленные кольца. Это вызвано тем, что больший по размеру ион калия требует увеличения числа соседей, а жесткая единичная цепь октаэдров, присущая $Na_2W_4O_{13}$, не может быть искажена до такой степени.

Триклинные тетрамолибдаты калия и рубидия изоморфны [17]. Близкое строение имеет, вероятно, и тетрамолибдат цезия [17]. В структуре $K_2Mo_4O_{13}$ четверки октаэдров MoO_6 с почти копланарными центральными атомами соединены общими ребрами и связаны с аналогичными фрагментами через общие ребра в бесконечные цепи, которые, не имея общих кислородных атомов, удерживаются вместе ионами калия в восьмикоординированной позиции.

При таком взаимном расположении MoO_6 -октаэдров атомы молибдена оказываются сближенными, что приводит к их взаимному отталкиванию из центров октаэдров. Это в свою очередь вызывает типичную для многих структур соединений молибдена в высшей степени окисления дифференциацию межатомных расстояний молибден-кислород.

Известные к настоящему времени три типа цепочечных структур ди-, три- и тетрамолибдатов остаются устойчивыми в присутствии катионов щелочного металла определенного размера. Нижний предел размера катионов определяется расположением цепей, а верхний зависит от способа связывания полиэдров в цепи и соответственно их возможности обеспечить координацию больших катионов. Так, спиральная цепочечная структура тримолибдата может оставаться стабильной в присутствии калия, рубидия или цезия вследствие своей способности к поворотам и некоторому растяжению, в то время как димолибдатная цепочечная структура не в состоянии раздвинуться и потому не реализуется в случае катионов больших чем натрий.

Цепочечная тетрамолибдатная структура является наиболее компактной из рассмотренных, даже при повышенной жесткости оказалось возможным ее сохранение по ряду катионов калий-рубидий. Однако структура тетрамолибдата цезия уже отличается от найденной для $K_2Mo_4O_{13}$ и $Rb_2Mo_4O_{13}$ [17].

Реализация для рубидия и цезия полимолибдатов с наибольшим соотношением $MO_3 : A_2O$ объясняется, по-видимому, возможностью этих больших катионов эффективно связывать максимальное число молибден-кислородных фрагментов.

III. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Исследованию колебательных спектров молибдатов и вольфраматов щелочных элементов уделялось большое внимание. Однако основная часть работы посвящена изучению соединений ряда A_2MO_4 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Mo, W$), обладающих сравнительно простым строением. Для них получены ИК-спектры поглощения в области до 70 см^{-1} [3, 4] и спектры КР поликристаллических образцов [28—31].

Теоретико-групповой анализ распределения колебаний анионов MO_4^{2-} , составляющих основу кристаллической структуры этих соединений, по неприводимым представлениям точечной группы симметрии T_d дает

$$\Gamma_{\text{кол}} = A_1(KP) + E(KP) + 2F_2(ИК, КР).$$

Таким образом, в спектре КР «свободных» тетраэдрических анионов MO_4^{2-} должны проявляться одна линия полносимметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$, одна — трижды вырожденного колебания $\nu_3(F_2)$ и две линии деформационных колебаний $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$. В ИК-спектре поглощения активны только два трижды вырожденных колебания $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$.

Значения колебательных частот «свободных» ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} были получены из измерений спектров водных растворов [29] в поляризованном свете и ионов, изолированных в матрице инертных газов [31—34], в сочетании с теоретическим анализом частот и форм нормальных колебаний [35].

При этом рассматривалось влияние катионов щелочных металлов на колебания MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} в зависимости от их концентрации. Присутствие в растворах катионов лития и натрия вызывает рост колебательных частот анионов. Более сильный эффект наблюдается в случае лития. Введение в систему катионов калия, рубидия или цезия приводит к понижению колебательных частот вследствие усиления эффективной поляризуемости молекул воды, окружающих анионы. Зарегистрированное возмущение оказалось более существенным для вольфрамат-иона. Экстраполяция экспериментальных данных к бесконечному разбавлению приводит к значениям ν_1 симметричного колебания, составляющим 931 см^{-1} для WO_4^{2-} и 896 см^{-1} в случае MoO_4^{2-} .

Представленные в табл. 2 данные дают основу для анализа колебаний кристаллических образцов. Последние, наряду с частотами внутренних колебаний оксоанионов, характеризуются и частотами внешних колебаний — либрационных колебаний анионов и трансляционных колебаний анионов и катионов.

Анализ изменений частот поглощения в колебательных спектрах Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 при переходе от жидких к кристаллическим образцам дан в работе [36]. Линии КР при 928 и 892 см^{-1} (по аналогии со спектрами растворов) отнесены к симметричному валентным колебаниям $\nu_1(A_1)$. Линии при 813 и 808 см^{-1} отнесены к $\nu_3(F_2)$. Тот факт, что в ИК-спектрах кристаллических фаз Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 при симметрии анионов T_d может проявляться только мода F_2 , позволил надежно отнести две оставшиеся частоты к деформационным колебаниям $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$.

При этом установлено, что $\nu_2(E) > \nu_4(F_2)$ как для «свободных» ионов, так и для анионов в кристаллическом поле, что свидетельствует об инверсии этих частот в спектрах Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 по сравнению с таковыми в известных тетраэдрических анионах ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , где $\nu_4(F_2) > \nu_2(E)$. Аналогичным образом $\nu_1(A_1) > \nu_3(F_2)$, что также демонстрирует обратный порядок значений этих частот по сравнению с таковыми в известных тетраэдрических ионах. Линии КР при 116 и 93 см^{-1} в

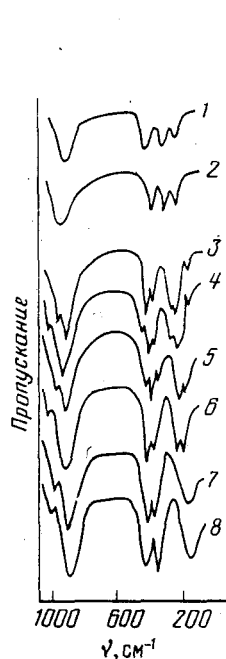


Рис. 1

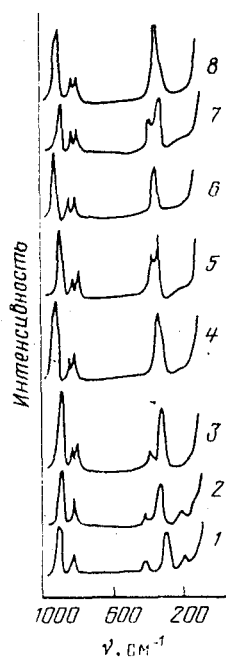


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения мономолибдатов и моновольфрамов щелочных металлов [25]: 1 — Na_2MoO_4 , 2 — Na_2WO_4 , 3 — K_2MoO_4 , 4 — K_2WO_4 , 5 — Rb_2MoO_4 , 6 — Rb_2WO_4 , 7 — Cs_2MoO_4 , 8 — Cs_2WO_4

Рис. 2. Спектры КР мономолибдатов и моновольфрамов щелочных металлов [25]: 1 — Na_2WO_4 , 2 — Na_2MoO_4 , 3 — K_2MoO_4 , 4 — K_2WO_4 , 5 — Rb_2MoO_4 , 6 — Rb_2WO_4 , 7 — Cs_2MoO_4 , 8 — Cs_2WO_4

спектрах кристаллических Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 отвечают внешним решетчатым колебаниям. Близкие результаты получены при изучении ИК-спектров поглощения и спектров КР [4] безводных мономолибдатов и -вольфрамов всего ряда щелочных элементов, за исключением лития в области частот до 70 см^{-1} (табл. 3, рис. 1 и 2). При интерпретации спектров использованы результаты теоретико-группового анализа колебаний кристаллов Na_2MoO_4 , имеющего структуру шпинели. Последняя, как известно [8], построена из тетраэдров MoO_4 и октаэдров NaO_6 . Отнесение полос спектров соединений других щелочных элементов осуществлено по аналогии с Na_2MoO_4 . При этом активность всех колебаний как в КР, так и в ИК-спектре поглощения, а также существенное различие между частотами, измеренными в этих спектрах, определяются взаимодействием колебаний кристаллически эквивалентных тетраэдрических анионов и их искажением в поле кристалла.

Для всех рассмотренных соединений установлены следующие области проявления колебаний тетраэдрических оксоанионов:

Таблица 2

Частоты колебаний свободных тетраэдрических ионов (см^{-1}) [35]

Ион	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
MoO_4^{2-}	896	381	833	318
WO_4^{2-}	931	373	833	320

Таблица 3

Колебательные частоты (ИК-поглощение и КР) A_2MO_4 (cm^{-1}) и их отнесение [4]

Na_2MoO_4	Na_2WO_4	K_2MoO_4	K_2WO_4	Rb_2MoO_4	Rb_2WO_4	Cs_2MoO_4	Cs_2WO_4	Отнесение	Природа колебания	Тип* симметрии
897	932	890	926	893	924	888	922	}	$\nu_{1,T}$	$\nu(M-O)$
		889	925	892	923	889	923			
		852	853	855	847	840	840			
840	840	835	830	830	828	826	826	}	$\nu_{3,T}$	$\nu(M-O)$
810	810	824	829	834	824	820	820			
387	379	357	357	335		328	338	}	$\nu_{4,T}$	$\delta(O-M-O)$
317	309									
307	313	318	331	315	329	311	322	}	$\nu_{2,T}$	$\delta(O-M-O)$
			338	345	333		338			
		333	319	325	317	338	315	}	$\nu_{2,T} + \nu_{4,T}$	
		311	298	305	300	321	301			
		168	164					}	$\nu_{3,o}$	$\nu(A-O)$
230	228	147	145	132	138	110	110—95			
		138	132	115	115	95				
178	168	100	100						$\nu_{4,o}$	$\delta(O-A-O)$
120	98								$\nu_{5,o}$	$\delta(O-A-O)$

*По типам симметрии отнесение дано только для Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 .

Для молибдатов и вольфраматов ниже 230 см^{-1} проявляются колебания катионов щелочного элемента в октаэдрическом окружении. Две полосы ИК-поглощения при 230 и 170 см^{-1} и линия КР при 120 см^{-1} в спектре Na_2MoO_4 отнесены к колебаниям типа F_{1u} и F_{2g} . Значения частот колебаний катионов понижаются в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ и практически не меняются при переходе от молибдатов к вольфраматам. Предложенное отнесение полностью согласуется с результатами расчета частот и форм нормальных колебаний K_2WO_4 и K_2MoO_4 [37].

Анализ форм колебаний и смещений атомов показывает, что линия КР в спектре K_2WO_4 при 926 см^{-1} и ИК-полоса поглощения при 925 см^{-1} относятся к колебаниям тетраэдра WO_4 с преимущественным изменением самой короткой ($1,76\text{ \AA}$) связи $\text{W}-\text{O}$, а линия КР при 829 см^{-1} и ИК-полоса при 830 см^{-1} — к самой длинной ($1,81\text{ \AA}$). К деформационным колебаниям тетраэдра отнесены частоты в области $357\text{—}298\text{ см}^{-1}$. Полосы при 164 , 145 , 132 и 100 см^{-1} в спектре K_2WO_4 следует относить к преимущественным колебаниям катионов калия с участием кислородного окружения и атомов вольфрама.

Молибдат и вольфрамат лития Li_2MO_4 в соответствии со своей кристаллической структурой, содержащей практически не искаженные тетраэдры MO_4^{2-} , характеризуются простыми ИК-спектрами поглощения, интерпретация которых не вызывает затруднений [38].

Анализ колебательных спектров полимолибдатов и поливольфраматов щелочных элементов представляет собой несравненно более серьезную задачу, что связано со сложной структурой анионов, построенных из конденсированных координационных полиэдров молибдена или вольфрама. Это делает невозможной интерпретацию колебательных спектров в рамках приближения «свободного» иона.

Однако в некоторых ранних работах такие попытки тем не менее предпринимались. Изучая ИК-спектры поглощения $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, авторы [39, 40] предположили существование ионов $(\text{O}_3\text{M} - \text{O} - \text{MO}_3)^{2-}$ по аналогии с ионами типа $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т.д. Было отмечено, что в колебательных спектрах молибдатов,

вольфраматов, а также ванадатов в противоположность фосфатам, сульфатам и хроматам частоты симметричных валентных колебаний $\text{M}-\text{O}$ всегда превышают частоты асимметричных колебаний. Тартэ [40] показал, что частоты валентных колебаний связей $\text{M}-\text{O}$ повышаются при уменьшении числа координированных вокруг молибдена или вольфрама кислородных атомов. Кроме того, чем больше степень конденсации молибден(вольфрам)-кислородных групп, тем выше частоты валентных колебаний полиэдров [40].

Анализ колебательных спектров полимолибдатов и поливольфраматов щелочных металлов выполнен в работе [5], где были исследованы ИК-спектры поглощения соединений $\text{A}_2\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) в области $4000\text{—}200\text{ см}^{-1}$ (табл. 4). Предложено интерпретировать экспериментальные спектры, исходя из предположения о сочетании в структурах этих соединений искаженных октаэдров MO_6 и тетраэдров MO_4 , имеющих общие вершины. Спектроскопически доказана близость структур, с одной стороны, тетрамолибдатов калия, рубидия и цезия, а с другой — тривольфраматов рубидия и цезия.

Значения колебательных частот полимолибдатов изотопозамещенных по литию ($^6\text{Li} - ^7\text{Li}$) и молибдену ($^{92}\text{Mo} - ^{100}\text{Mo}$) образцов [37, 41, 42], дополненные неопубликованными ранее данными авторов настоящей работы для вольфраматов, приведены в табл. 5.

При анализе спектров сложных систем, содержащих наряду с тетраэдрическими и октаэдрическими группировки, следует иметь в виду, что для правильного изолированного октаэдра MO_6 симметрии O_h возможны шесть нормальных колебаний $\Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + 2F_{1u}(\text{ИК}) + F_{2g}(\text{КР}) + F_{2u}(\text{н.а.})$, из которых только ν_3 и ν_4 с

Частоты ИК-поглощения (см^{-1}) и их отнесение для $A_2M_nO_{3n+1}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs; M} = \text{Mo, W}$) [5]

$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$	$\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$	$\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	$\text{Rb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	Отнесение
957	930					940	942	970	960		955	955	$\nu_{3,o}; \nu_{1,T}$
949			925	930			941	960	945		945	945	
911	905	908	912	919	920	910	932	940	935	955	932	932	
			890	908	870		910	925	919		915	910	
882	870	840	882	888	840	890	900	910	901		900	900	$\nu_{3,T}$
865			877	870	820		870	870	890	870	890	890	
			860	855			856		868		860	858	
			840	820			830	835					
820			809		798		820			790			$\nu_{1,o}; \nu_{2,o}$
770			765	782									
		740		755	760		750	745	755		752	752	
	720		721			722	725			730		730	
	705	670			650	705	710	650	700		700	700	$\nu_{4,O}; \nu_{4,T}$
		620							622	640	628	625	
640				580		560	570		580		575	570	
						535			552		550	550	
458	480				465				518		515	515	$\nu_{4,O}; \nu_{4,T}$
		441	453	452	450	480	480		470	470	470	470	
			420		437		432	438	431	440	431	431	
420	402		402	410				405	405	420	405	408	
		390	380	395	390	385	390		390		391	391	$\nu_{5,o}; \nu_{6,o}; \nu_{2,T}$
372	375	370	372				380	382	372		372	372	
361	362			362	370	361	365		360		360	359	
			355	351	350	355	355			352			
		346						348					$\nu_{5,o}; \nu_{6,o}; \nu_{2,T}$
342			335	335	330	330	332	335					
	321		330	320		325			328	330	328	330	
308		322	310					320					
		307	305		300		305					305	$\nu_{5,o}; \nu_{6,o}; \nu_{2,T}$
		285	300				285	295	292	290	295	295	
280		275			270	265	260	272	270		270	265	
	242		242	255				255					
			230			230	230	220	222			227	$\nu_{5,o}; \nu_{6,o}; \nu_{2,T}$
	220		220								220		
				215		210	210				212	210	
			205			205	205						

Таблица 5

Частоты колебаний из спектров ИК-поглощения и КР (см^{-1}) некоторых полимолибдатов и поливольфраматов (в том числе изотопозамещенных по катионам образцов)

$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7^*$				$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [42]				$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ [41]				$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$		$\text{Cs}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$		$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	
ИК		КР		ИК		КР		ИК		КР		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
^6Li	^7Li	^6Li	^7Li	^{92}Mo	^{100}Mo	^{92}Mo	^{100}Mo	^{92}Mo	^{100}Mo	^{92}Mo	^{100}Mo						
1015	1015			952	942					968	963	975		950			953
		955	955			939	935			958	953	944		942		950	
									955								
								958	942			932		938			
									936								
945	945			929	922					942	942		932		935		
		936	936								937						
		925	925			920	918			934	931						920
907	907			915	913					922	916		921				
					904					915	908		914		904		
				892	890					909	902						
855	855			874	882			904	904							882	
		852	852			875	869		893								
						836	828			897	890	872		867			
835	835				822			872	868			855		853			
		816	816			818	815			853	850	830		826		830	
				800	780			762	765			771		764			790
		765	765			774	765			769	755		747		759	775	
								733	728			742		732			774
755	755					741	739			724	722				731		
								715	710								
									672								
665	665									671	668	686		667			674
										634	630	637	681	653			
														625		620	
				600	590			620	620								
										610	610		613		612		

Таблица 5 (окончание)

$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7^*$				$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [42]				$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ [41]				$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$		$\text{Cs}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$		$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	
ИК		КР		ИК		КР		ИК		КР		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
^6Li	^7Li	^6Li	^7Li	^{92}Mo	^{100}Mo	^{92}Mo	^{100}Mo	^{92}Mo	^{100}Mo	^{92}Mo	^{100}Mo						
									575			585		580		578	
								572	562								
		551	551							568	568						
											550						
540	540							539	533							539	
						526	525										
									503								
496	480			487	481					480	479						
472	470			470	465			479	477								
458	458					464	460			449	449					460	
448	442						454	439	447			453		455		450	
								421	430				436				445
419	419			417					405			407		408		418	
						411	411			392	388		405				369
389	383							390	389			395		395			360
		370	370					376	370			365		365		355	
						369	368			374	369						344
350	342			364	361			359	356							342	
321	321					340	336			340	338		339		354		336
					339			327	324			337		340			319
		305	305	315	314			299	290				301		299	312	
						296	294			278	276	283		309			310
286	284			276	270			267	267			274		294			280
				262	264					260	258	259		252			274
		237	237			245	245			240	239	250				265	

237	235					228	227			233	230		247		252		265
206	206			227	228	215	215	232	228	223	222	224	219	220	223	228	
		199	205	195	195			209	206				196		201		222
181	179	183	185			199	199			205	202			190			208
				184	184			185								198	
169	169			182						167	164				166	182	
		162	162	168	168			165	164			160		160			167
159	159			153	152												
		144	149	159	159												
				148	148												
						140	138			145	141	150		138		148	
				138	138												147
128	128			129								130		118		130	
				125	120												
						120	120			127	123						
				112	112			115	115			106					
				102	103					114	114						
88	88					90	87			109	88						
				86	78												
						84	84			84	82						
				79	75												
					71												
					66												
62	62				63												
						45	44			59	57	62		68			

* Данные авторов.

симметрией \bar{F}_{1u} должны быть активны в ИК-спектрах. Исходя из этих представлений и базируясь на известных структурных данных для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ [15, 16, 18] Кейлет и Сомэн [39] отнесли наиболее высокие частоты к колебаниям $\nu_3(F_{1u})$ октаэдров MO_6 . Подтверждение истинности такого отнесения авторы видели в расщеплении соответствующей полосы ИК-спектров многих полимолибдатов и поливольфрамов за счет снятия вырождения на три компонента. Следующее по частоте колебание отнесено к $\nu_1(A_1)$ тетраэдра MO_4 . Колебание $\nu_3(F_2)$ того же самого тетраэдра проявляется в ИК-спектрах в виде интенсивного триплета с центром в области $\sim 890 \text{ см}^{-1}$. ИК-полосы поглощения в области $350\text{—}200 \text{ см}^{-1}$ отнесены к деформационным колебаниям тетраэдра ($\nu_2(E)$) и октаэдра ($\nu_3(F_{1u})$). Отсутствие простых критериев привело к трудностям в интерпретации спектров в области $560\text{—}350 \text{ см}^{-1}$, где следует ожидать появления полос колебаний $\nu_4(F_{1u})$ или $\nu_5(F_{2g})$ октаэдра и $\nu_4(F_2)$ тетраэдра.

Предложенное отнесение достаточно условно и в ряде моментов вызывает серьезные сомнения. Так, частоты валентных колебаний тетраэдрических группировок MO_4 , исходя из меньших межатомных расстояний и большей энергии связей, должны иметь более высокие значения, чем частоты валентных колебаний октаэдров MO_6 .

Структуры остальных полимолибдатов и поливольфрамов были установлены позже, поэтому предположительное отнесение колебательных частот для них выполнено на основе сравнения со спектрами соединений всего ряда, а также описанных ранее $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Отмечено, что в области $400\text{—}200 \text{ см}^{-1}$ проявился ряд ИК-полос поглощения с повышенными значениями частот, которые представлялось затруднительным описать на основе только рассмотрения структурных фрагментов из тетраэдров и октаэдров. Анализ колебаний катионной подрешетки в работе [35] не проводился.

ИК-спектры поглощения $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, изученные в [39], также оказались очень близки. Антисимметричным валентным колебаниям мостиков M—O—M были приписаны частоты в области 600 см^{-1} для $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (очень интенсивная полоса) и $625\text{—}575 \text{ см}^{-1}$ для $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ (дублет интенсивных полос). Предполагается [39], что симметричные колебания мостиков проявляются при 465 см^{-1} для $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ и при 455 см^{-1} для $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. Асимметричное валентное колебание групп MO_3 проявляется в виде дублета в области $825\text{—}780 \text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $825\text{—}775 \text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Деформационные колебания зарегистрированы при 360 , 333 и 315 см^{-1} для $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ и 418 и 360 см^{-1} для $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. Таким образом, было продемонстрировано, что ИК-спектры поглощения димолибдата и дивольфрамата натрия могут быть удовлетворительно интерпретированы, исходя из колебаний модельного аниона $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$, обладающего симметрией C_{2v} и содержащего, как и в случае пирофосфатов, пиросульфатов и бихроматов, две симметричные группы MO_3 , соединенные мостиком M—O—M . При этом отмечалось понижение частот валентных колебаний мостиков M—O—M с увеличением атомного веса M .

Спектры КР поликристаллических $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, а также поливольфрамов с большим содержанием вольфрама опубликованы и обсуждены в работе [43]. По мнению авторов, колебания концевых связей W—O проявляются в спектрах КР этих соединений в виде пары линий при 962 и 902 см^{-1} .

Внешние колебания вольфрамов и молибдатов щелочных элементов детально не изучались. Однако выполненные прецизионные исследования спектров ИК-поглощения и КР ряда молибдатов РЗЭ, где наибольшее внимание уделено именно внешним

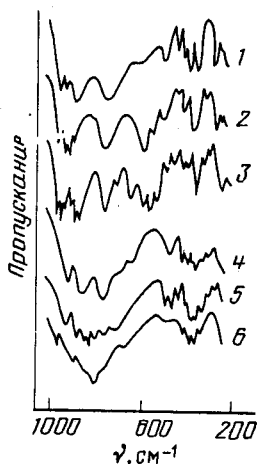


Рис. 3

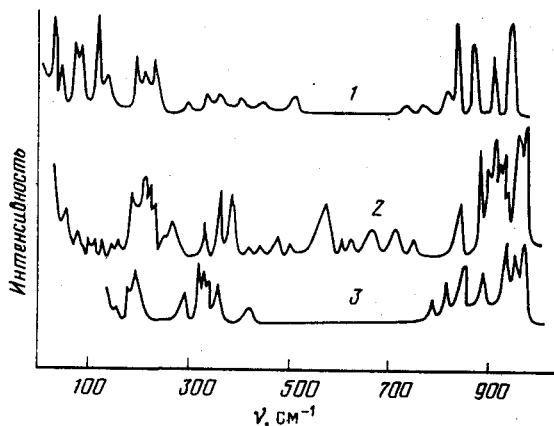


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры поглощения полимолибдатов и поливольфраматов калия: 1 — $K_2Mo_2O_7$, 2 — $K_2Mo_3O_{10}$, 3 — $K_2Mo_4O_{13}$, 4 — $K_2W_2O_7$, 5 — $K_2W_3O_{10}$, 6 — $K_2W_4O_{13}$

Рис. 4. Спектры КР полимолибдатов щелочных металлов: 1 — $Na_2Mo_2O_7$, 2 — $K_2Mo_3O_{10}$, 3 — $K_2Mo_2O_7$

колебаниям [44], подтверждает предложенное ранее в работе [45] при анализе спектров соединений со структурой шеелита отнесение частот $140\text{--}110\text{ см}^{-1}$ к трансляционным, а $260\text{--}200\text{ см}^{-1}$ — к либрационным колебаниям молибдат-ионов. Представляется, что эти значения имеют общий характер, остаются справедливыми для молибдатов и с небольшими поправками вольфраматов щелочных элементов в том случае, конечно, если структура соединений содержит тетраэдрические анионы.

Появление в печати работ [15, 18, 19] с описанием структур большого числа молибдатов активизировало исследования их колебательных спектров.

Ряд последних работ [37, 41, 42] посвящен детальному изучению колебательных спектров молибдатов калия и натрия с привлечением методов фактор-группового анализа колебаний кристаллов, теоретического расчета частот и форм нормальных колебаний в приближении валентно-силового поля с целью выявления зависимости характера спектров от строения. Выбор в качестве расчетных моделей соединений K_2MoO_4 , $K_2Mo_2O_7$ [37], $K_2Mo_3O_{10}$ [41] и $Na_2Mo_2O_7$ [42] обусловлен разнообразием их кристаллического строения (это структуры с изолированными тетраэдрическими анионами (K_2MoO_4), цепочечные структуры с тетраэдрами и октаэдрами ($Na_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_2O_7$) и цепочечные структуры с тригональными бипирамидами и октаэдрами ($K_2Mo_3O_{10}$) и соответственно наличием мостиковых связей $Mo\text{--}O\text{--}Mo$ разного типа, колебаниям которых уделено особое внимание. Диапазон длин связей $Mo\text{--}O$ в изученных соединениях составил от 1,64 до 2,27 Å, что позволило исследовать влияние взаимодействия по «длинным» связям $Mo\text{--}O$ на колебательный спектр.

В работах [37, 41, 42] представлены экспериментальные данные по спектрам ИК-поглощения и КР в области $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, 4) изотопозамещенных по молибдену (^{92}Mo — ^{100}Mo) образцов и выполнено отнесение колебаний различных подрешеток кристалла. Эти данные дополнены результатами исследований некоторых вольфраматов щелочных элементов, выполненных авторами настоящего обзора.

Удлинение связей $Mo\text{--}O$ в кристаллах $K_2Mo_2O_7$ до значений 2,27 Å приводит к понижению частот колебаний с участием этих связей до $600\text{--}480\text{ см}^{-1}$ [37]. В этой области существенный вклад в формы колебаний вносят и координаты изменения углов $O\text{--}Mo\text{--}O$. Из анализа нормальных колебаний $K_2Mo_3O_{10}$ [41] следует, что наиболее высокочастотные колебания системы ($970\text{--}900\text{ см}^{-1}$) описываются координатами изменения длины самых коротких концевых связей $Mo\text{--}O$, а колебания

Некоторые характеристики связей М—О—М

Соединение	Валентный угол при атоме кислорода, град	Межатомное расстояние М—О, Å	Силовая постоянная $K \cdot 10^6$, см ⁻²	Частоты колебаний, см ⁻¹		
				$\nu_{\text{асим}}$	$\nu_{\text{сим}}$	$\Delta \nu^*$
$K_2MoO_4^{**}$	—	1,74	9,45	852, 835, 824	890, 889	
	—	1,78	8,8			
$K_2WO_4^{**}$	—	1,82	9,7	835, 813	828	
$K_2Mo_3O_{10}$	101	2,08	2,7	620—610	540—510	93
		2,11	2,7			
$K_2Mo_2O_7$	101	1,83	6,1	720—570	570—560	150
		2,17	3,2			
$K_2Mo_3O_{10}$	114	1,88	7,5	870	630	240
		1,99	4,5			
$Na_2Mo_2O_7$	125	1,78	7,8	822—815	487—460	345
		2,26	2,8			
$K_2Mo_2O_7$	138	1,77	9,3	930	480	450
		2,27	2,8			
$Na_2Mo_2O_7$	141	1,90	6,4	952—942	600—525	390
		1,90	6,4			
$Li_2W_2O_7$	107	1,78	9,3	816	665	151
		2,29	3,0			
$Na_2W_4O_{13}$	112	1,88	7,0	790—774	674	108
		2,04	4,7			
$Li_2W_2O_7$	114	1,90	8,1	1015—852	700—698	234
		2,03	5,7			
$Li_2W_2O_7$		1,92	7,8			
	101, 106, 148	2,02	5,5	1015—852	700—698	234
		2,18	4,0			
$Na_2W_4O_{13}^{***}$		1,92	6,0			
	96, 101, 157	2,09	4,4	920—882	578	323
		2,28	2,9			

* $\Delta \nu = \nu_{\text{асим}} - \nu_{\text{сим}}$ определено по средним значениям частот колебаний мостиковых атомов кислорода.

**Приведены данные для концевых связей М—О тетраэдров MO_4 .

***Атом кислорода в поле трех атомов вольфрама (узел). Для $Li_2W_2O_7$ колебания мостиковых и узловых атомов кислорода сильно перемешаны.

мостиковых связей $Mo-O-Mo$ лежат в широкой области спектра (860—480 см⁻¹).

Характерно, что единое колебание замкнутой группировки $Mo \begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ O \quad O \end{array} Mo$, являющейся

элементом кристаллической структуры этого соединения, не реализуется, что обусловлено, по-видимому, существенным различием в валентных углах при мостиковых атомах кислорода.

Колебания тетраэдрической группировки MoO_4^{2-} в $Na_2Mo_2O_7$ [45] проявляются в

более широкой области спектра ($910\text{--}770\text{ см}^{-1}$), чем это имеет место в случае изолированных тетраэдров в структурах A_2MoO_4 и в случае свободного иона MoO_4^{2-} [4]. Координаты связей октаэдрической группировки вносят преимущественный вклад в колебания в области $940\text{--}460\text{ см}^{-1}$, которая значительно шире области частот валентных колебаний изолированных октаэдров MoO_6 [5]. Причиной отмеченных отклонений является как наличие в структуре длинных (до $2,26\text{ \AA}$) связей $\text{Mo}\text{--O}$, так и образование мостиковых связей $\text{Mo}\text{--O}\text{--Mo}$ между тетраэдром и октаэдром и между двумя октаэдрами. Расширена до $420\text{--}240\text{ см}^{-1}$ и область частот деформационных колебаний молибден-кислородных полиэдров, что также обусловлено конденсацией координационных полиэдров.

Анализ колебаний ряда молибдатов щелочных элементов позволил провести уточненное отнесение частот в ИК-спектрах поглощения и КР исследованных соединений, а также выявить влияние мостиковых связей на динамику кристаллических решеток. Из сопоставления геометрических и спектроскопических характеристик мостиковых группировок (табл. 6) следует, что увеличение межатомных расстояний $\text{Mo}\text{--O}$ сопровождается понижением частот колебаний мостиковых группировок, а рост валентных углов при атомах кислорода приводит к повышению частот их асимметричных колебаний и понижению частот симметричных. Последние заполняют область между частотами валентных и деформационных колебаний координационных полиэдров, усложняя интерпретацию спектров. Полученные нами в этих расчетах значения силовых постоянных связей $\text{Mo}\text{--O}$ коррелируют с межатомными расстояниями.

Аналогичные результаты получены авторами настоящего обзора для $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. В этих соединениях мы сталкиваемся с более сложным строением системы конденсированных полиэдров. Наряду с мостиковыми связями $\text{W}\text{--O}\text{--W}$, образованными парами координационных октаэдров вольфрама, в структурах этих соединений имеются кислородные узлы, общие для трех вольфрамовых октаэдров.

Для дивольфрамата лития частоты асимметричных колебаний мостиковых и узловых атомов кислорода перемешаны и лежат в достаточно широкой области спектра $1015\text{--}852\text{ см}^{-1}$. В случае тетравольфрамата натрия эти колебания разделены по форме и частоте. Колебания узловых атомов кислорода приписаны частоты в области $920\text{--}882\text{ см}^{-1}$, а колебания мостиковых связей — $790\text{--}774\text{ см}^{-1}$. Частоты симметричных колебаний рассматриваемых фрагментов структуры, как и в случае молибдатов, лежат в области спектра, примыкающей к высокочастотной границе деформационных колебаний вольфрам-кислородных полиэдров.

Изотопический эффект по литию хорошо проявляется в ИК-спектрах $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, причем величина $\Delta\nu$ достигает 16 см^{-1} . Относительно высокие значения частот колебаний катионов подрешетки лития (до 500 см^{-1}) согласуются с тетраэдрической координацией кислородом и небольшими межатомными расстояниями литий-кислород.

Для всех полимолибдатов и поливольфраматов частоты асимметричных колебаний мостиковых группировок $\text{M}\text{--O}\text{--M}$, как правило, выше частот колебаний концевых атомов кислорода при сравнимых значениях межатомных расстояний.

IV. УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Для сравнения устойчивости кристаллических соединений используют различные термодинамические величины: теплоты образования кристаллических соединений при стандартных условиях из элементов $\Delta H_{f,298,15}^0$ или $\Delta H_{\text{ок}298,15}^0$, температуру плавления $T_{\text{пл}}$, энергию кристаллической решетки U , энергию атомизации E_a . Урусов [46] показал, что наиболее объективной характеристикой энергии связи в кристалле является энергия атомизации E_a , которая выделяется в результате образования кристалла из бесконечно разреженного газа индивидуальных атомов. Используемая же довольно часто энергия кристаллической решетки — это энергия, которая выделя-

ется при образовании кристалла из отдельных газообразных ионов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга. Энергия атомизации E_a для всех соединений отсчитывается от абсолютного нулевого уровня энергии взаимодействия разреженного газа составляющих их атомов и поэтому может быть использована для сопоставлений с различными свойствами в рядах однотипных соединений вполне строго. Чем больше по абсолютной величине энергия атомизации, тем более устойчива структура.

Экспериментальное определение энергии решетки при 0 К [47] основано на использовании уравнения:

$$U_0 = \Delta H_{298}^0 - \sum_M \Delta H_{298}^0(M) - \sum_X \Delta H_{298}^0(X) - \sum_M I + \sum_X F - \\ - \int_0^{298} C_p(MX) dT + \sum_{M,X} \int_0^{298} C_p(M, X) dT$$

где ΔH_{298}^0 — теплота образования кристаллического соединения из элементов при стандартных условиях, $\sum_M \Delta H_{298}^0(M)$, $\sum_X \Delta H_{298}^0(X)$ — суммы теплот образования газообразных атомов металлов (М) и металлоидов (Х) соответственно из элементов в стандартных состояниях, $\sum_M I$ — сумма потенциалов ионизации всех катионов, $\sum_X F$ — сумма значений сродства к электронам всех анионов, C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Два последних интеграла учитывают изменение теплосодержания при переходе от стандартной температуры к 0 К, причем первый из них есть изменение теплосодержания кристалла, а последний — изменение теплосодержания газа индивидуальных ионов.

Экспериментальное значение энергии атомизации определяется следующим циклом:

$$E_a^0 = \Delta H_{298}^0 - \sum_M \Delta H_{298}^0(M) - \sum_X \Delta H_{298}^0(X) - \\ - \int_0^{298} C_p(M, X) dT + \sum_{M,X} \int_0^{298} C_p(M, X) dT.$$

Таким образом,

$$U_0 - E_a = \sum_M I + \sum_X F.$$

Нами был выполнен расчет значений энергии кристаллической решетки и энергии атомизации соединений состава A_2MoO_4 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) (табл. 7). При этом использованы значения теплот образования кристаллических соединений из элементов при стандартных условиях [48], теплот образования газообразных атомов из элементов и потенциалов ионизации щелочных металлов [49], потенциалы ионизации молибдена [47], величина сродства кислорода к двум электронам принималась равной — 142 ккал [50]. В работе [51] предложен оригинальный метод расчета $-\Delta H_{298}^0$ с использованием термических и энергетических характеристик соединений. Полученные таким образом значения $-\Delta H_{298}^0$ несколько отличаются от экспериментальных справочных данных [48], однако отклонения составляют не более 5%.

Рассчитанные энергии кристаллической решетки A_2MoO_4 уменьшаются при увеличении атомного номера щелочного металла, что свидетельствует об уменьшении

Таблица 7

Термодинамические данные для $A_2M_nO_{2n+1}$ ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs; } M = \text{Mo, W}$)

Соединение	$T_{пл}, K [47]$	$-\Delta H_{f298,15}^0 [47]$	$-\Delta G_{f298,15}^0 [47]$	E_a^*	U	$U - E_a$	$E_a(ад) = E_a(A_2O) + nE_a(MO_3)$	$E_a - E_a(ад.)$
		ккал/моль						
Li_2MoO_4	975,65	353,53±0,18	336,318±0,91	834,9	6862,07	6027,1	792,4	42,5
$Li_2Mo_2O_7$	836	543,75±0,26	498,098±1,5	1350,8	13014,3	11663,5	1306,2	44,6
$Li_2Mo_3O_{10}$		723,92±0,24	659,977±1,8	1866,6	19166,5	17299,9	1820,0	46,6
$Li_2Mo_4O_{13}$	852	900,74±0,36	818,208±2,4	2379,1	25315,4	22936,3	2333,8	45,3
Na_2MoO_4	960	351,1±0,1	323,888	797,8	6813,2	6015,4		
$Na_2Mo_2O_7$	888	536,7±0,3	492,032	1319,1	12970,9	11651,8		
K_2MoO_4	1193	358,14±0,24	330,182±1,5	796,0	6774,6	5978,6	702,6	93,4
$K_2Mo_2O_7$	763	547,7±0,3	501,154±2,1	1321,2	12936,2	11615,0	1216,4	104,8
$K_2Mo_3O_{10}$	843	727,0±0,8	662,163±2,5	1836,2	19087,6	17251,4	1730,2	106,0
$K_2Mo_4O_{13}$	834	912,8±1,0	829,374±3,1	2357,6	25245,4	22887,8	2244,0	113,6
Rb_2MoO_4	1228	356,99±0,14	329,326±1,5	790,9	6762,0	5971,1		
Cs_2MoO_4	1208	362,0±0,1	336,314	793,6	6751,6	5958,0		
$Cs_2Mo_2O_7$	743	550,32±0,18	506,236±2,4	1317,6	12911,9	11594,5		
Li_2WO_4	1013	383,3	355,651	901,7	6196,2	5294,5		
Na_2WO_4	969	369,9	342,519	863,6	6146,4	5282,8		
$Na_2W_2O_7$	1013	574,9	529,925	1451,3	11637,9	10186,6		
K_2WO_4	1196	377,7	349,157	862,6	6108,6	5246,0		

*Определено авторами.

устойчивости соответствующих структур. Аналогично изменяются и значения энергии атомизации. Некоторое нарушение этой закономерности отмечено лишь для Cs_2MoO_4 (для него $E_a = 793,6$ ккал/моль, в то время как для Rb_2MoO_4 $E_a = 790,9$ ккал/моль). Таким образом, структура Li_2MoO_4 наиболее устойчивая из рассматриваемых, а Rb_2MoO_4 — наименее. Энергия атомизации для Li_2MoO_4 превышает соответствующие значения для остальных членов ряда на ~ 40 ккал/моль.

Следует отметить особую устойчивость Li_2MoO_4 , что обусловлено, видимо, его структурными особенностями: литий находится в тетраэдрическом окружении плотно упакованных кислородных атомов [7], т.е. его КЧ 4, в то время как КЧ других щелочных металлов равно 6 (в структуре Na_2MoO_4) и при переходе к калию и рубидию увеличивается до 8, а для цезия составляет 6 и 10. Эти выводы согласуются с результатами изучения возмущающего действия катиона щелочного элемента на колебания аниона MoO_4^{2-} [4], согласно которым наибольший эффект вызывает Li^+ .

Принято считать, что изменение величин $T_{\text{пл}}$ и E_a симбатно [47]. Однако в ряду молибдатов щелочных элементов изменение $T_{\text{пл}}$, $\Delta H_{f, 298,15}^\circ$, $\Delta G_{298,15}^\circ$ происходит неравномерно. Максимальная $T_{\text{пл}}$ (1228 К) найдена для Rb_2MoO_4 , а минимальная (960 К) — для Na_2MoO_4 (см. табл. 7).

В работе [47] отмечается, что $U - E_a$ тем больше, чем больше характер связи А—О отклоняется от ионного типа. Однако в изученном ряду A_2MoO_4 наблюдается уменьшение разности $U - E_a$ с понижением потенциала ионизации щелочного металла. Таким образом, при переходе от цезия к литию оценка устойчивости молибдатов по ионной модели вносит все увеличивающуюся ошибку в соответствии с увеличением отклонения связи А—О от ионного типа при увеличении потенциала ионизации А.

Что касается вольфрамов щелочных элементов, то из-за недостатка исходной информации можно рассчитать энергии атомизации и кристаллической решетки только для первых трех членов ряда Li_2WO_4 , Na_2WO_4 и K_2WO_4 (см. табл. 7). Следует отметить, что E_a и U изменяются симбатно в ряду A_2WO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), максимальной устойчивостью, как и в случае молибдатов, обладает литиевое соединение, причем приращение энергии атомизации при переходе от калиевого к натриевому соединению составляет всего 1 ккал/моль, в то время как при дальнейшем переходе к вольфраму лития оно имеет гораздо большее значение (38,1 ккал/моль). Как и в случае молибдатов, существенная стабилизация Li_2WO_4 по сравнению с другими членами ряда может быть отнесена за счет плотной тетраэдрической упаковки кислородных атомов вокруг катионов лития [6]. В свете последнего обстоятельства понятно и несколько большее значение энергии атомизации Cs_2MoO_4 по сравнению с Rb_2MoO_4 , обусловленное размещением части катионов цезия по позициям с меньшим КЧ.

Переход к Na_2WO_4 и K_2WO_4 сопровождается увеличением КЧ щелочного элемента до 6 и 8 соответственно и образованием при этом менее компактных структур. Необходимо отметить, что, как и в случае молибдатов щелочных элементов, сравнение температур плавления вольфрамов не позволяет сделать правильный вывод об относительной устойчивости соединений. Самая высокая $T_{\text{пл}}$ (1196 К) зарегистрирована для K_2WO_4 , наименее устойчивого в ряду $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$. Из табл. 7 видно, что ход изменений разности $U - E_a$ для A_2WO_4 аналогичен отмеченному в ряду A_2MoO_4 . Таким образом, использование энергии кристаллической решетки для оценки устойчивости наименее оправдано в случае литиевых соединений.

Стандартные энтальпии и свободные энергии Гиббса образования соединений также не соответствуют ходу изменений энергии атомизации и температур плавления в рядах A_2MO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Провести сравнение устойчивости кристаллов в рядах $\text{A}_2\text{MO}_4 - \text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7 - \text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{10} - \text{A}_2\text{M}_4\text{O}_{13}$ представляется довольно затруднительным, так как схема

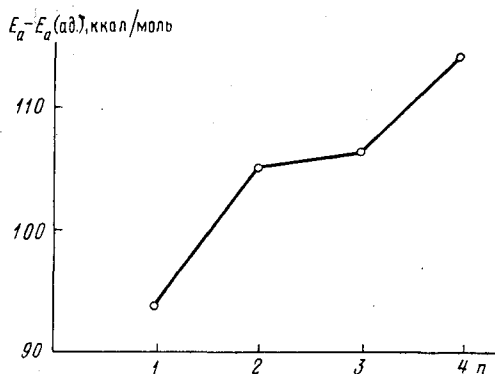


Рис. 5. Зависимость значений энергий активации ΔE_a для молибдатов калия $K_2Mo_nO_{3n+1}$ ($n = 1-4$) от состава

расчета предполагает суммирование вкладов отдельных атомов, и сравнивать нужно приведенные величины энергии атомизации. Один из возможных путей — сравнение полученных E_a с суммой E_a соответствующих составляющих оксидов. В ряду молибдатов калия полученные разности увеличиваются при переходе от молибдата калия к димолибдату, тримолибдату и затем тетрамолибдату (рис. 5). Однако следует отметить, что прирост E_a максимален в случае $K_2Mo_2O_7$. Можно предположить, что это соединение является наиболее устойчивым среди рассматриваемых. Конденсация координационных полиэдров в структуре $K_2Mo_2O_7$ обеспечивается в том числе и наиболее короткими связями М–О, которым отвечают относительно высокие для мостиковых связей динамические коэффициенты.

Представленные в настоящей работе данные для молибдатов и вольфрамов щелочных элементов и их анализ показывают, что колебательная спектроскопия является чувствительным методом, позволяющим регистрировать незначительные изменения в строении соединений, однако, вследствие нехарактеристичности колебаний сложных конденсированных систем, не всегда представляется возможным однозначно интерпретировать полученные результаты. Закономерные изменения кристаллической структуры в зависимости от размера щелочного катиона и его содержания в системе коррелируют с термодинамическими характеристиками. Тем не менее последние, будучи величинами интегральными, не способны реагировать на тонкие особенности строения вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М.А., Атомян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
2. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфрамов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
3. Caillet P. // Bull. Soc. chim. France. 1965. P. 1271.
4. Caillet P., Saumagnt P // J. Mol. Struct. 1969. V. 4. P. 191.
5. Caillet P., Saumagnt P // J. Mol. Struct. 1969. V. 4. P. 351.
6. Zacharisen W.H. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 229.
7. Bragg W.L. // Proc. Roy Soc. A. 1927. V. 113. P. 642.
8. Lindqvist I. // Acta chem. scand. 1950. V. 4. P. 1066.
9. Okada K., Morikawa H., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 1872.
10. Gatehouse B.K., Leverett P. // J. Chem. Soc. A. 1969. № 5. P. 849.
11. Koster A.S., Kools F.X.N.M., Rieck G.D. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. P. 1704.
12. Kools F.X.N.M., Koster A.S., Rieck G.D. // Ibid. 1970. V. 26. P. 1974.
13. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
14. Okada K., Morikawa H., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 1451.

15. Seleborg M. // Acta chem. scand. 1967. V. 21. P. 499.
16. Okada K., Morikava H., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 1200.
17. Мазарил С.А., Клевоцова Р.Ф. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 742.
18. Seleborg M. // Acta chem. scand. 1966. V. 20. P. 2195.
19. Gatehouse B.M., Leverett P. // J. Chem. Soc. A. 1968. № 6. P. 1398.
20. Okada K., Morikava H., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 1522.
21. Gatehouse B.M., Miskin B.K. // J. Solid State Chem. 1974. V. 9. P. 247.
22. Krishnomoorthy V. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. № 20. P. 2170.
23. Seleborg M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. № 21. P. 1126.
24. Okada K., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 3193.
25. Gatehouse B.M., Leverett P. // J. Chem. Soc. A. 1971. № 13. P. 2107.
26. Gatehouse B.M., Miskin B.K. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 1293.
27. Salmon R., Caillet P. // Bull. Soc. chim. France. 1969. P. 1569.
28. Becher H.J. // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1981. Bd. 474. S. 63.
29. Dean K.J., Wilkinson G.R. // K. Mol. Struct. 1982. V. 79. P. 293.
30. Breiting B.K., Emnaert L., Krieb W. // Ibid. 1980. V. 61. P. 195.
31. Spoliti M., Bencivenni L., Mattese M., Nunziante C.S. // Ibid. 1980. V. 60. P. 259.
32. Spoliti M., Nunziante C.S., Bencivenni L., D'Alessio L. // J. Chem. Phys. 1980. V. 12. P. 215.
33. Bencivenni L., Ginderich K.A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76(I). P. 53.
34. Beattie J.R., Ogden J.S., Price D.D. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 3. P. 505.
35. Basile L.J., Ferraro J.R., Labonville P., Wall M.C. // Coord. Chem. Rev. 1973. V. 11. P. 21.
36. Busey R.H., Keller O.L. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 1. P. 215.
37. Полозникова М.Э. и др. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 617.
38. Clark G.M., Dogle W.P. // Spectrochim. acta. 1966. V. 22. P. 1441.
39. Dupuis T., Veltange M. // Mikrochim. acta. 1963. P. 232.
40. Tarte P. // Spectrochim. acta. 1962. V. 18. P. 467.
41. Полозникова М.Э. и др. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 2001.
42. Полозникова М.Э., Кондратов О.И., Фомичев В.В. // Там же. Т. 33. № 10. С. 2526.
43. Becher H.J. // J. Less. Common. Metal. 1980. V. 76. S. 169.
44. Sheik Saleem S., Aruldas G. // Spectrochim. acta. 1983. V. 39A. P. 630.
45. Tarte P., Liegeois-Duyckaerts M. // Spectrochim. acta. 1972. V. 28A. P. 2029.
46. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
47. Урусов В.С., Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л. // Геохимия. 1967. № 10. С. 1050.
48. Термические константы веществ. Вып. X. (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Ч. 1. 299 с.
49. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
50. Урусов В.С., Щербина В.В. // Геохимия. 1966. № 10. С. 1160.
51. Касенов Б.К. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 6. С. 1565.

Институт тонкой химической
технологии, Москва

Дата поступления
23.04.1992 г.

STRUCTURAL PECULIARITIES, SPECTRAL AND ENERGETIC CHARACTERISTICS OF ALKALINE MOLYBDATES AND TUNGSTATES

Fomichiov V.V., Poloznikova M. E., Kondratov O. I.

The results of X-Ray, IR and Raman spectroscopical and thermodynamic studies of alkaline molybdates and tungstates $A_2M_nO_{3n+1}$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Mo, W$) have been covered and analyzed. Vibrational spectra, activation and crystal energy values dependence upon the structure of the above mentioned compounds have been discussed.

The bibliography contains 55 references.