

알칼리 리치움 몰리브덴산염과 알칼리 리치움 텅그스텐산염의 합성과 결정구조

정 수 진

서울대학교 무기재료공학과
(1985년 5월 30일 접수)

Synthesis and Crystal Structures of Alkali Lithium Molybdates and Alkali Lithium Tungstates

Su-Jin Chung

Dept. of Inorganic Material Eng., Seoul National University

(Received 30 May, 1985)

ABSTRACT

Single crystals of the compounds $Me^I (LiMoO_4)$ and $Me^I (LiWO_4)$ ($Me^I = K, Rb, Cs$) were synthesized by slow evaporation from aqueous solution and by cooling from melt. The compounds of potassium or rubidium are hygroscopic and they form easily hydrated crystals $Me^I LiMoO_4 \cdot H_2O$ or $Me^I LiWO_4 \cdot H_2O$ from aqueous solution. The structures of these hydrated crystals are each other isotypic and they are built up of distorted layers of $(LiMoO_5)$ or $(LiWO_5)$.

There exist two types of tetrahedral framework structures in this group of anhydrous molybdates and tungstates; tridymite-type and cristobalite-type. $KLiMoO_4$ and $KLiWO_4$ have two types of polymorphic structures, where as only the cristobalite-type is found in the Rb- and Cs-compounds.

The system $KLiSO_4$ - $KLiMoO_4$ was studied. Two components are almost immiscible but there exist a narrow area of solid solution on the side of sulfate in the system.

I. 서 론

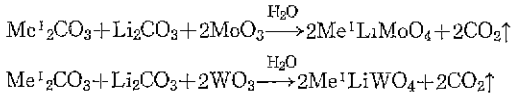
알칼리 몰리브덴산염과 알칼리 텅그스텐산염은 비교적 잘 알려져 있으나 리치움과 이온반경이 큰 다른 알칼리 이온을 함께 함유하는 몰리브덴산염과 텅그스텐산염에 대한 연구는 부분적으로만 보고되어 있다. 일반적으로 $Me^I [BCX_4]$ 에서 Me^I 가 K, Rb, Cs 등의 알칼리 이온이고 $[BCX_4]$ 가 사면체착이온의 망목구조를 형성하는 규산염, 황산염, 인산염, 셀렌산염, 크롬산염 등의 다른 화합물군에 대한 연구는 이미 발표하였고¹⁾ 이와는 달리 몰리브덴산염과 텅그스텐산염은 상온에서 수화물을 형성하지 않으므로 인하여 합성 및 상변화의 규명이 다소 지연되어있었으며 Höfer²⁾, Meyer³⁾, Fuchs⁴⁾

박명규⁵⁾, 김철진⁶⁾, 오세진⁷⁾, 김효성⁸⁾ 등에 의하여 많은 실험연구가 수행되었으나 아직까지 그 결과를 발표하지 않았으며 최근에 Klevtsova⁹⁾ 등에 의하여 이들의 수화물에 대한 결정구조해석이 보고 되었다. 본 논문에서는 $Me^I [LiMoO_4]$ 및 $Me^I [LiWO_4]$ 와 이들의 수화물인 $Me^I LiMoO_4 \cdot H_2O$ 및 $Me^I LiWO_4 \cdot H_2O$ 의 합성, 결정성장, 결정구조와 상변화 등에 대한 지금까지의 실험결과를 종합검토하여 정리함으로써 망목구조화합물에 대한 결정화학적 자료를 보완코저 한다.

II. 실험

결정의 합성 및 성장실험에 있어서 수용액법과 용융법을 사용하였으며 원료시약으로서는 서독 MERK 사

제 K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Li_2CO_3 , MoO_3 , WO_3 와 일본 Junsei Chemical Co.의 특급시약 K_2CO_3 , Li_2CO_3 및 일본 Hayashi Pure Chemical Co.의 특급시약 MoO_3 , H_2WO_4 등을 사용하였으며 수용액법에 의한 합성에 있어서 반응식은 다음과 같다.



여기서 Me^1 은 K, Rb, Cs 을 나타내며 K와 Rb의 화합물은 수화물을 형성하며 Me^1LiMoO_4 나 Me^1LiWO_4 대신에 각각 $Me^1LiMoO_4 \cdot H_2O$ 또는 $Me^1LiWO_4 \cdot H_2O$ 의 결정을 형성한다. 결정을 빠른 시간내에 합성하기 위하여서는 약 $70^\circ C$ 에서 증발 시켰으며 크고 순수한 단결정을 성장시키기 위하여서는 $20^\circ C$ 에서 서서히 증발 시켰다. 이와같은 성장방법으로 성장시킨 $KLiMoO_4 \cdot H_2O$ 의 단결정을 Fig. 1.에 제시하였다.

Cs의 화합물은 수화물을 형성하지 않았으며 $CsLiMoO_4$ 의 단결정 성장실험에서 약 0.5mm 크기까지는 성장시킬 수 있었으나 그 이상은 성장하지 않았고 성장한 결정은 사면체의 경계를 나타내며 주로 $\{111\}$ 면만이 발달되어 있었다. 이들 결정은 대부분 속이 비어 있었다.

용융법에 의한 합성에 있어서는 원료시약을 화학양론에 맞게 혼합한후 $800^\circ C \sim 850^\circ C$ 에서 녹인후 즉시 공기중에 노출하여 급냉하였으며 비교적 큰 단결정을 얻기 위하여 Rb 화합물은 용융점으로 부터 $1^\circ C/hr$ 의 속도로 서냉하기도 하였다. 칼리움과 루비듐의 화합물은 흡습성이 강하여 공기중에서 즉시 수화물을 형성하며 이 수화물도 수용액에서 합성한 결정과 동일한 X-선 분말회절도를 나타내므로 같은 종류의 결정으로 생각된다. 이들 수화물의 함수량을 규명하기 위하여 수용액에서 성장시킨 결정을 분쇄하여 DTA 및 TGA 측정을 하였으며 무게 감량의 비를 계산한 결과 물 한 분자에 해당하는 것으로 나타났으며 감량계산을 위한 TGA 측정은 화합물에 대하여 5개 이상의 시료를 측정하였다.

또한 $KLiMoO_4 \cdot H_2O$ 는 비중측정에서도 함수량을 확인할수 있었으며 피크스메타법으로 측정한 비중은 $2.854 gr/cm^3$ 으로서 격자상수로부터 계산된 값인 $2.840 gr/cm^3$ 과 거의 일치 되었다.

이상의 수화물과 무수물의 결정을 X-선 분말회절도와 X-선 단결정사진촬영에 의하여 격자상수와 공간군을 산출하였고 문헌에 보고된 자료와 비교하여 Table 1.에 제시하였다.

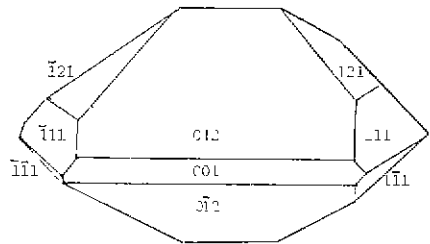
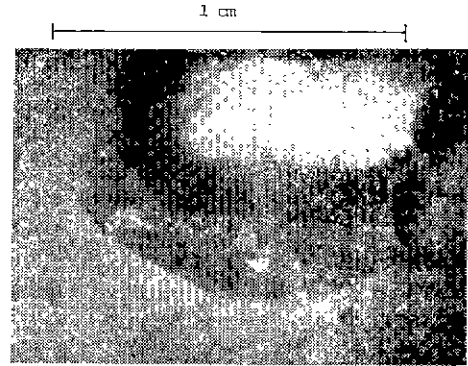


Fig. 1. Single crystal of $KLiMoO_4 \cdot H_2O$ grown from aqueous solution⁸⁾.

상면화를 측정하기 위하여 Du Pont 사제 900 Thermal Analyzer 및 일본 Chyo Balance Cooperation 제 TRDA₃-H를 사용하였으며 시료에 따라서는 고온 X-선 Guinier 카메라에 의하여 고온상의 결정구조를 확인하였다.

Table 1.에서 $KLiMoO_4$ 와 $KLiWO_4$ 의 결정자르는, 수화물의 DTA 측정결과에 따라 $KLiMoO_4 \cdot H_2O$ 는 $180^\circ C$ 에서 탈수피크가 나타났고 $KLiWO_4 \cdot H_2O$ 는 $140^\circ C$ 에서 탈수피크를 나타냈으므로 이들을 유리세관속에 넣고 $300^\circ C$ 에서 가열하면서 유리관을 봉입한 후에 상온에서 X-선분말회절사진을 촬영하여 격자상수를 산출하였으며 또한 X-선 분말회절사진에서 나타난 강도의 분포가 $KLiSO_4$ 의 X-선 분말회절강도의 분포와 유사하여 이와 동형구조일 것으로 생각되며 같은 공간군을 가질 것으로 추정할 수 있다.

$RbLiMoO_4$ 와 $RbLiWO_4$ 의 격자상수와 공간군은 melt로 부터 서냉시킨 시료에서 약 0.2mm 정도의 단결정편을 분리하여 즉시 유리관속에 봉입한 후에 촬영한 X-선 Weissenberg 사진 및 Precession 사진에 의하여 산출한 것이다.

$CsLiMoO_4$ 와 $CsLiWO_4$ 의 격자상수는 수용액법과 용융법으로 합성한 결정들이 서로 동일한 값을 가지며 이는 공간군과 함께 이미 발표한 바 있으며¹⁾ $CsLiMoO_4$ 의 결정구조정산과 $KLiMoO_4$ - $RbLiMoO_4$ - $CsLiMoO_4$ 의

Table 1. Crystallographic Data of Alkali-molybdates and Alkali-tungstates.

Compounds	Lattice parameters (Å)			Space group	Structure type	Reference
	a	b	c			
KLiMoO ₄ ·H ₂ O	7, 75	10, 63	12, 85	Pcab	Sheet	Klevtsova ⁹⁾
	7, 72	10, 59	12, 79	Pcab	Sheet	Present work
KLiWO ₄ ·H ₂ O	7, 765	10, 66	12, 87	Pcab	Sheet	Klevtsova ⁹⁾
	7, 77	10, 66	12, 80	Pcab	Sheet	Present work
RbLiMoO ₄ ·H ₂ O	7, 870	10, 725	13, 015	Pcab	Sheet	Klevtsova ⁹⁾
RbLiWO ₄ ·H ₂ O	7, 89	10, 78	13, 05	Pcab	Sheet	Klevtsova ⁹⁾
NH ₄ LiMoO ₄ ·H ₂ O	7, 8	11, 2	12, 6	Pcab	Sheet	Fuchs ⁴⁾
KLiMoO ₄	5, 24	—	8, 93	P6 ₃	Tridymite	Present work
KLiWO ₄	5, 40	—	8, 96	P6 ₃	Tridymite	Present work
RbLiMoO ₄	5, 66	5, 77	8, 04	Imm2	Cristobalite	Present work
RbLiWO ₄	5, 67	5, 78	8, 04	Imm2	Cristobalite	Present work
CsLiMoO ₄	8, 335	—	—	F43m	Cristobalite	Höfer ²⁾
CsLiWO ₄	8, 342	—	—	F43m	Cristobalite	Höfer ²⁾

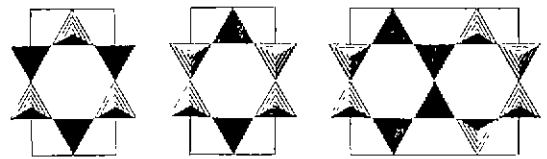
상태도에 관한 연구논문은 차후에 발표할 예정이다.

III. 결과 및 고찰

1. 결정구조

KLiMoO₄·H₂O와 KLiWO₄·H₂O의 X-선 분말회절도 및 X-선단결정 사진상의 회절강도의 분포에 따라서 이 두 결정이 동형구조를 갖는 것으로 추측할 수 있었으며 Klevtsova⁹⁾에 의하여 RbLiMoO₄·H₂O의 구조 정산이 보고 되었고 그는 또한 칼리움화합물과 루비디움화합물이 다 같은 구조를 가질 것으로 보고하였다. 이보다 앞서 KLiMoO₄·H₂O의 단결정 X-선회절 반점들의 강도를 필립프와 자동단결정회절장치에 의하여 개략적으로 측정한 후에 Patterson method에 의하여 개략적인 결정구조를 해석한 바 있으며⁸⁾ 여기에서 K, Mo, O의 위치는 Klevtsova⁹⁾에 의하여 발표된 RbLiMoO₄·H₂O에 있어서의 Rb, Mo, O의 위치와 거의 일치하였으며 이로서 KLiMoO₄·H₂O와 RbLiMoO₄·H₂O의 구조는 서로 같다는 것을 확인할 수 있었다.

이들 수화물의 구조는 [LiMoO₅] 및 [LiWO₆]가 사면체 착이온의 육환망으로 되어있는 층상구조를 형성하며 이들층과 층사이에는 K 또는 Rb 이온과 수소가 들어 있어서 이온결합과 수소결합의 이중으로 층과층을 결합하고 있는 구조로서 KH[LiMoO₅]와 같이 화학식을 표기 할 수도 있다. Fig. 2. c.에 [LiMoO₅] 또는 [LiWO₆]의 육환구조를 이상적인 형태로 나타내었으며 Fig. 2a. b.에 β-Na₂Si₂O₅와 BaSi₂O₅의 규산염 육환층을 비교제시하였다. 이들 층상구조들간의 차이는 육환내에서 사면체의 정점이 향하고 있는 방향에 따라



a. β-Na₂Si₂O₅ b. BaSi₂O₅ c. KLiMoO₄·H₂O.

Fig. 2. Idealized structures of tetrahedral layers.

구별되며 [LiMoO₅]와 같은 구조는 층상구조 규산염에서는 아직까지 예를 찾지 못하였으며 망목구조 규산염에서는 paracelsian의 육환층에서와 같은 배열을 하고 있다.

KLiMoO₄와 KLiWO₄의 구조는 상온에서 KLiSO₄의 구조와 동형일 것이므로 tridymite의 유도구조로서 규정할 수 있고 RbLiMoO₄와 RbLiWO₄는 격자상수와 공간군에 미루어 cristobalite 형태의 구조를 갖는 것이 확실하다. Table 1.에 제시된 RbLiMoO₄와 RbLiWO₄의 격자상수 a와 b는 CsLiMoO₄의 격자상수의 약 1/√2 배이고 이르게 일방정 F격자에서 정방정의 I 격자를 취할 경우의 두격자의 격자상수의 비와 일치하며 또한 공간군의 상하군관계에 있어서도 RbLiMoO₄의 공간군인 Imm2는 CsLiMoO₄의 공간군인 F43m의 하군으로서 F43m의 최상하군(maximal subgroup)중의 하나인 I4m2는 Imm2의 최소상군(minimal supergroup)이다.

2. 상변화

위에서 기술한 마와 같이 KLiMoO₄·H₂O는 층상구조를 가지며 180°C에서 탈수되어 377°C까지 육방정

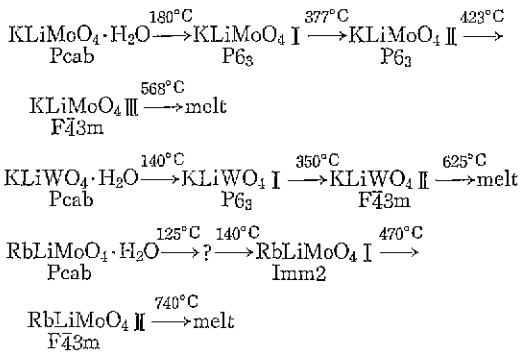
의 KLiMoO_4 I 로 되며 이는 공간군 $P6_3$ 를 가질 것이고 377°C 에서 상변화를 하여 423°C 까지 다시 육방정의 KLiMoO_4 II 를 형성한다. 이 KLiMoO_4 II 는 고온 X-선회절도에서 KLiMoO_4 I 과 비슷한 회절피크들을 가지며 구조도 동일한 것으로 추정된다. 423°C 이상에서는 용융점까지 CsLiMoO_4 와 같은 구조를 가지며 이는 고온 X-선회절도와 함께 KLiMoO_4 - CsLiMoO_4 의 미발표 실험결과³⁾로지도 추정할 수 있었다.

$\text{KLiWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 DTA, TGA 측정에서 140°C 에서 탈수피크를 나타내며 350°C 까지 KLiSO_4 와 같은 구조를 갖는 KLWO_4 I 로 되었다가 350°C 에서 상변화를 하여 용융점인 625°C 까지 cristobalite 형의 구조를 가질 것으로 사료된다.

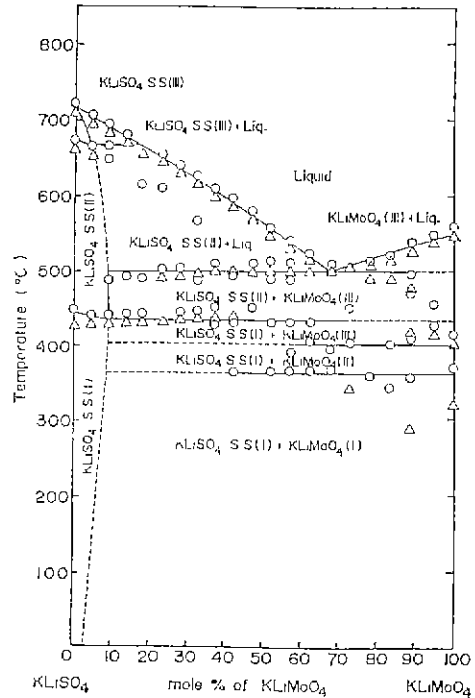
$\text{RbLiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 125°C 와 140°C 에서 두차례에 걸친 탈수피크를 나타내며 cristobalite 형의 구조를 갖는 RbLiMoO_4 I 로 되었다가 470°C 에서 상변화를 하여 용융점인 740°C 까지 CsLiMoO_4 와 동상으로 생각되는 RbLiMoO_4 II 로 존재한다. RbLiMoO_4 II 의 공간군은 $F43m$ 일 것으로 추정된다.

CsLiMoO_4 와 CsLiWO_4 는 상온으로 부터 용융점인 760°C 와 820°C 까지 각각 상변화를 나타내는 피크는 보이지 않았으며 사실상 이 온도 범위에서 단일상으로 존재한다. CsLiWO_4 는 -97°C 와 -61°C 에서 상변화 피크가 발견되었으나²⁾ 저온상에 대하여는 좀더 많은 연구가 필요하다.

이상의 상변화를 종합하면 다음과 같다.



이상의 상변화현상에 미루어 K, Rb 와 Cs 간의 치환에 의한 고용관계는 sulfates, selenates, chromates 등에 있어서의 알칼리이온의 고용관계와 같이 비교적 광범위한 고용상을 가질 것이며 이들중 이온반경의 차이가 가장 큰 K와 Cs 간의 상호치환은 KLiMoO_4 - CsLiMoO_4 계에서 고온부위에서 단일상의 고용상을 이루는 것으로 나타났으므로³⁾ 이들 KLiMoO_4 - RbLiMoO_4 - CsLiMoO_4 계와 이와동일한 tungstates 계에서는 거의



KLiSO_4 I : Tridymite-type structure ($P6_3$)
 KLiSO_4 II : Icmn-type structure ($Pc2_1n$)
 KLiSO_4 III : hexagonal structure ($P6_3mc$)
 ○ DTA Signal by heating
 △ DTA Signal by cooling

Fig. 3. The system of KLiSO_4 - KLiMoO_4 ⁶⁾.

전역에 걸쳐 cristobalite 형 구조를 갖는 상으로 되어 있을 것이며 단지 칼리움이 풍부한 상온부근에 비교적 좁은 영역에 국한되어 tridymite 형의 구조를 갖는 상이 위축되어 있을 것으로 생각된다.

사면체 착이온간의 고용관계를 알아보기 위하여 KLiSO_4 - KLiMoO_4 계에서의 고용관계를 DTA 측정에 의하여 조사연구한 바 있으며⁶⁾ 그 결과를 Fig. 3.에 제시하였다.

Fig. 3.에서 나타난 바와같이 KLiMoO_4 의 쪽에서는 SO_4 의 치환을 전혀 허용치 않으며 KLiSO_4 쪽에서는 약 3%의 MoO_4 를 받아 들이는 것으로 보이며 X-선회절도상에서 산출한 $\text{KLi}(\text{So}_{.97}\text{Mo}_{.03})\text{O}_4$ 의 격자상수는 $a=5.16\text{\AA}$ $c=8.64\text{\AA}$ 으로서 KLiSO_4 의 격자상수 보다 뚜렷이 증가하였다.

전체적으로 보아서 KLiSO_4 - KLiMoO_4 계는 고용상을 거의 갖지 않는 것으로 생각될 수 있다.

IV. 결 론

비교적 이온반경이 큰 알칼리이온을 함유하는 알칼리 리치움 몰리브덴산염과 알칼리 리치움 텅스텐산염의 결정상은 tridymite 형의 구조와 cristobalite 형의 구조를 가지며 특히 KLiMoO_4 와 KLiWO_4 는 이들 두형태의 구조를 동질다상으로 갖고 있어 SiO_2 의 구조 및 상변화와 동일한 것으로 나타났고 sulfates, selenates, chromates 등과는 달리 이들에게서 나타나는 Icmm -구조를 갖는 상은 존재하지 않으며 cristobalite 형의 구조가 SiO_2 에서 뿐만이 아니고 tridymite 형의 구조의 고온상이 확인 되었다.

또한 Cs 을 제외한 K와 Rb 의 화합물에서는 상온에서 흡습하여 수화물을 형성하며 물 분자를 갖는 이들 수화물의 구조는 paracelsian 의 육환구조와 같은 사면체의 배열을 갖는 육환구조의 층으로 되어있고 이들 두개의 층사이에는 K 또는 Rb 에 의한 이온결합과 수소결합으로 연결되어 있다.

참 고 문 헌

1) 정수진 : "규산염망목구조 : 결정구조 및 특성", 요업학회지 15(2) 59-65(1978)
 2) H. H. Höfer ; "Tetraedergerüste bei Chromaten,

Molybdaten und Wolframaten", Diplomarbeit, RWTH Aachen (1975).

3) Ch. Meyer: "Kristallchemische Untersuchungen im System KLiMoO_4 - RbLiMoO_4 ", Studienarbeit, RWTH Aachen (1976).
 4) E. Fuchs: 미발표 실험결과
 5) 박명규: "KLiMoO₄의 구조 및 동질다상", 서울대학교 석사학위논문(1981).
 6) 김철진: "Kalium Lithium Sulfate-Kalium Lithium Molybdate 계의 혼정한계에 관한 연구", 서울대학교 석사학위논문 (1981).
 7) 오세진: "Alkali-Lithium-Tungstate 의 합성 및 구조", 미발표 실험결과
 8) 김호성: "KLiMoO₄·H₂O 의 결정구조해석", 서울대학교 석사학위논문 (1984).
 9) R. F. Klevtsova, L. P. Solovera, V. N. Ischenko, A. P. Perepelitsa and P. V. Klevtsov ; "Synthesis of monohydrates of double molybdates and tungstates of lithium with rubidium and potassium $\text{M}^+\text{LiEO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and crystal structure of $\text{RbLiMoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Sov. Phys. Crystallogr.* 29, 137-140 (1984).