

УДК 543.42:546.18'32

МЕЛЬНИКОВА Р. Я., БАРАННИКОВА Т. И., МАЛАШОНОК И. Е.  
ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ТИХОНОВИЧ Т. А., БСЕНОФОНТОВА Н. М.КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ  $K_2H_2P_2O_7$  И  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$ 

Получены ИК спектры  $K_2H_2P_2O_7$ ,  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$  и их дейтеропроизводных при комнатной температуре и охлаждении до  $-190^\circ C$ , а также спектры КР  $K_2H_2P_2O_7$  и  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$ . Выполнено отнесение наблюдаемых полос. Результаты анализа спектров сопоставлены со структурными параметрами.

Цель данной работы заключалась в исследовании  $K_2H_2P_2O_7$  и  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$  методами колебательной спектроскопии. ИК спектр  $K_2H_2P_2O_7$  приведен в [1] без интерпретации. ИК и КР спектры аниона  $H_2P_2O_7^{2-}$  в растворе проанализированы в [2]. Данных по спектроскопии  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$  в литературе не обнаружено.

Синтез исследованных фосфатов проводили по методике [3], дейтерирование осуществляли перекристаллизацией из растворов в  $D_2O$ .

ИК спектры записаны в интервале  $4000-400\text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Spesord-75JR с использованием методики прессования в КВг. Спектры КР получены на спектрометре Ramalog-4 с аргоновым лазером ( $\lambda_0=514,5\text{ нм}$ ). Полученные спектры представлены на рис. 1, 2. Значения колебательных частот приведены в таблице.

Отнесение полос выполняли в рамках характеристических частот групп  $H_2O$ ,  $POH$ ,  $PO$ , используя известные литературные данные по кислотным ортофосфатам [4-6], средним пирофосфатам [7] и аниону  $H_2P_2O_7^{2-}$  в растворе [2], а также на основании расчета частот колебаний  $PO$  связей аниона  $H_2P_2O_7^{2-}$ .

Согласно фактор-групповому анализу число валентных колебаний  $PO$ -связей дигидрофосфата калия, кристаллизующегося в пространственной группе  $P1$  триклинной сингонии с двумя анионами  $H_2P_2O_7^{2-}$  в элементарной ячейке [8], составляет  $8Au+8Ag$ , т. е. восемь колебаний активны в ИК спектре и столько же в спектре КР. К валентным колебаниям связей  $PO$  мы относим те полосы в интервале частот  $1240-700\text{ см}^{-1}$ , которые относительно слабо реагируют на охлаждение и дейтерирование. Самые низкочастотные из этих полос  $914$  и  $702\text{ см}^{-1}$  ( $908$  и  $717\text{ см}^{-1}$  в спектре КР) относятся к  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  мостика  $POP$ . К колебаниям связей  $PO(H)$  можно отнести полосу  $960\text{ см}^{-1}$ , расщепляющуюся при охлаждении на две компоненты  $966$  и  $950\text{ см}^{-1}$ . В спектре КР этим колебаниям отвечают две линии  $976$  и  $950\text{ см}^{-1}$ . Полосы  $1046$ ,  $1127$  и  $1210\text{ см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям  $PO_2$  групп ( $1055$ ,  $1110$  и  $1218\text{ см}^{-1}$  в спектре КР).

Расчет частот валентных колебаний связей  $PO$  аниона  $H_2P_2O_7^{2-}$  выполнен с помощью комплекса программ [9]. Модель рассчитанного фрагмента приведена на рис. 3. Расстояния между атомами и углы между связями взяты из работы [8]. Силовые постоянные задавали на основе имеющихся в литературе примеров расчета спектров фосфатов [4, 10]. Приведенные в таблице вычисленные частоты получены со следующими значениями силовых постоянных (в  $\text{см}^{-2} \cdot 10^6$ ):  $K_{PO(P)}=6,0$ ;  $K_{PO(H)}=10,2$ ;  $K_{PO(3,8)}=12,2$ ;  $K_{PO(4,7)}=13,4$ ;  $K_{(P)OP(OH)}=K_{(P)OP(O)}=2,2$ ;  $K_{(H)OP(O)}=K_{OP(O)}=2,3$ ;  $K_{POP}=1,0$ ;  $h_{PO(P),PO(H)}=0,1$ ;  $h_{PO(P),PO}=0,2$ ;  $h_{PO(H),PO}=0,5$ ;  $h_{PO,PO}=0,8$ ; коэффициенты взаимодействия связей с прилежащими углами  $a=0,6$ , углов, имеющих общую связь,  $l=0,3$ . Полученные при расчете формы колебаний в основном согласуются с эмпирическим отнесением.

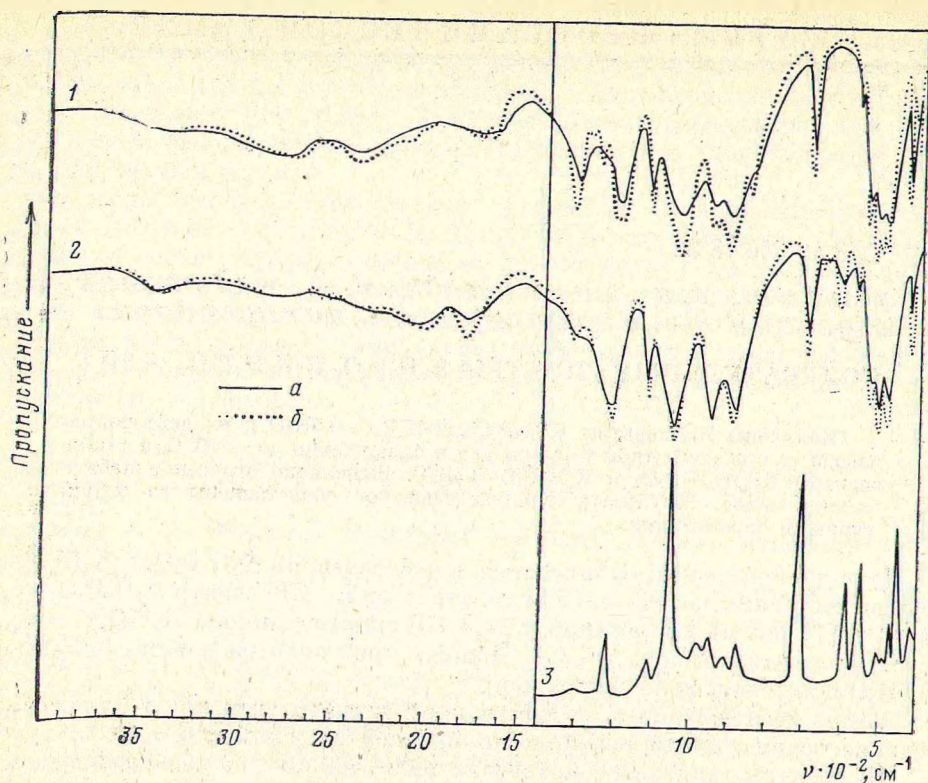


Рис. 1. Колебательные спектры. ИК спектры. 1 —  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 2 —  $\text{K}_2\text{D}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 3 — спектр КР  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;  $a$  — 20,  $b$  — 190° С

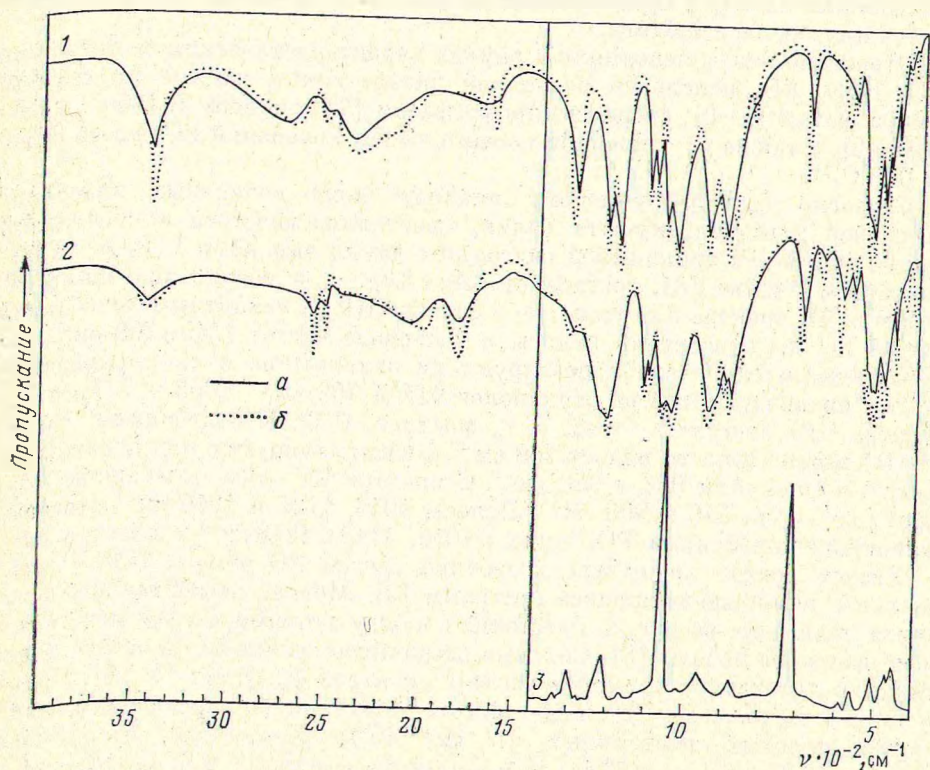


Рис. 2. Колебательные спектры. ИК спектры. 1 —  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 2 —  $\text{K}_2\text{D}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{D}_2\text{O}$ , 3 — спектр КР  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Значения колебательных частот (см<sup>-1</sup>)

K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O			K <sub>2</sub> D <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·0,5D <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			K <sub>2</sub> D <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Отнесение	
КР	ИК		ИК		КР	ИК		Вычислено	ИК		
Температура, °С											
20	20	-190	20	-190	20	20	-190		20	-190	
	3464	3463 3450 3320	2585 2530	2578 2523 2440							} ν <sub>ОН,OD</sub> 2δ <sub>H<sub>2</sub>O,D<sub>2</sub>O</sub>
	2760	2730	2060	2000		2760	2720 2590		2050	2010	
	2550	2560		1900		2525	2530				} B ν <sub>(P)OH,(P)OD</sub>
	2430	2440	1825	1830		2410	2410		1800	1800	
	2200	2200					2130 1800			1620	
	1715	1734				1720	1750 1680				
		1668		1218							} δ <sub>H<sub>2</sub>O,D<sub>2</sub>O</sub>
	1312	1322	938	942		1318	1326 1287		956	958 940	
						1250	1256		900	902	
1217	1226	1228	1240	1243	1218		1216	1215	1236	1236	} ν <sub>PO<sub>2</sub></sub>
	1200	1200	1220	1218		1210	1208	1185	1221	1223	
	1126	1126	1127	1126	1110	1127	1124	1102	1127	1127	
	1108	1108	1113	1111							
	1077	1078	1080	1078							} ν <sub>PO(H),PO(D)</sub> γ <sub>РОН,РОD</sub> ν <sub>as</sub> POP γ <sub>РОН,РОD</sub> ν <sub>s</sub> POP ρ <sub>H<sub>2</sub>O,D<sub>2</sub>O</sub>
1063	1046	1047	1056	1056	1055	1046	1046	1079	1050	1051	
960	968	970	956	962	976	960	966	962	956	966	
		930	916	920	950		936	934	666	670	
		940	658	667					666	670	
	912	914	902	905	908	914	919	895	900	902	} ν <sub>as</sub> POP γ <sub>РОН,РОD</sub>
		895	887	889							
875	850	855	609	615		860	866		618	625	} ν <sub>s</sub> POP ρ <sub>H<sub>2</sub>O,D<sub>2</sub>O</sub>
727	707	709	712	717	717	702	702	729	702	705	
		603		446							
591	585	586	583	586	588	581	582		580	580	} δ <sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> ρ <sub>H<sub>2</sub>O,D<sub>2</sub>O</sub>
				582							
559		554	544	548	550	548	549		542	544	
	538	542	530	534		527	528		520	524	
514	524	523	522	522	510	516	515				} δ <sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> ρ <sub>H<sub>2</sub>O,D<sub>2</sub>O</sub>
485	500	500	496	497	499	501	502		494	496	
476	489	487			477						
460	465	466	466	467							
	440	440	440	446	458	442	441		433	434	
	427	429		420	420		416				

Распределение по типам симметрии валентных колебаний РО-связей анионов в K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0,5H<sub>2</sub>O (пространственная группа C2/c моноклинной сингонии, z=8 [11]) имеет вид 8Au+8Bu+8Ag+8Bg. Таким образом за счет фактор-группового взаимодействия число полос в спектре K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0,5H<sub>2</sub>O может вдвое превышать их число в спектре K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Действительно, при общем сходстве спектров исследуемых фосфатов в области 1240–700 см<sup>-1</sup> некоторые из полос, одиночные в спектре безводного соединения, имеют вид дублетов в спектре гидрата.

Валентным колебаниям (P)ОН групп в спектрах K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0,5H<sub>2</sub>O отвечает широкая мультиплетная полоса 2800–1500 см<sup>-1</sup>. Она имеет типичную для кислых солей с прочными водородными связями структуру A, B, C [4–6]. Частота центра тяжести поглощения этой полосы лежит ниже 2600 см<sup>-1</sup>, что присуще [12] водородным связям короче 2,6 Å. Сравнительно высокие значения частот деформационных колебаний РОН-связей как плоскостных δ<sub>РОН</sub> (1318 и 1250 см<sup>-1</sup> в K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 1312 см<sup>-1</sup> в K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0,5H<sub>2</sub>O), так и внеплоскостных γ<sub>РОН</sub> (940 и 860 см<sup>-1</sup> в спектрах

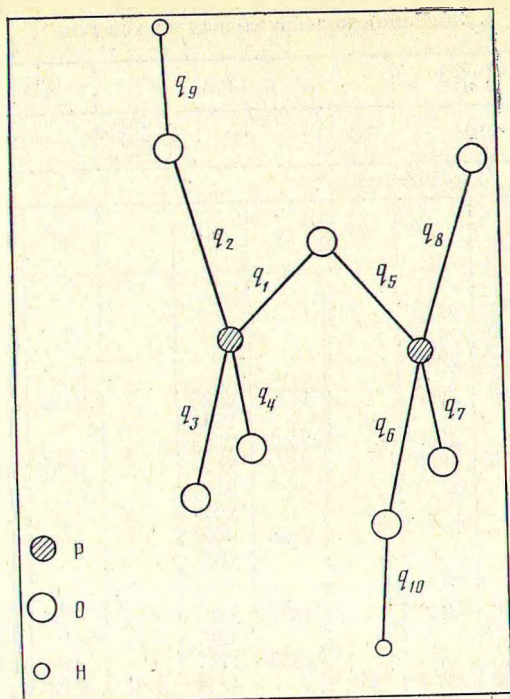


Рис. 3. Конфигурация аниона  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$

обоих соединений) также указывают на прочность этих связей. Определенные методом РСА длины водородных связей между анионами составляют 2,58 Å для  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [8] и 2,58 и 2,55 Å для  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [11].

Валентные колебания ОН-связей молекулы гидратной воды в ИК спектре  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  проявляются в виде сравнительно узкой полосы средней интенсивности  $3464 \text{ см}^{-1}$ . При охлаждении частота ее практически не изменяется, на низкочастотном склоне полосы намечается плечо  $3450 \text{ см}^{-1}$ . В спектре дейтерированного образца полоса валентных колебаний воды имеет вид хорошо разрешенного дублета (частоты 2585 и  $2530 \text{ см}^{-1}$  при охлаждении). Деформационным колебаниям воды отвечает полоса  $1668 \text{ см}^{-1}$ , четко проявляющаяся лишь при охлаждении, при комнатной температуре она маскируется широкой С полосой. Полоса либрационных колебаний молекулы воды при  $603 \text{ см}^{-1}$  также имеет заметную интенсивность только в спектре охлажденного образца. Характер проявления в спектре колебаний гидратной воды позволяет предположить, что молекула воды образует слабые водородные связи. Так, оценка расстояния О—Н...О по известной корреляционной зависимости  $\nu_{\text{OH}} - r_{\text{O-H...O}}$  [12] дает значение 2,82 Å. Слабая интенсивность и относительно низкая частота либрационного колебания воды согласуется с этим выводом. По данным рентгеноструктурного анализа [11] молекула воды занимает позицию  $C_{2v}$  и образует водородные связи с анионом длиной 2,857 Å.

#### Литература

1. Pustinger J. V. a. o. // Spectrochim. Acta. 1959. V. 15. № 11. P. 909.
2. Steger E., Fisher-Bartelk C. // Z. anorg. und allg. Chem. 1965. B. 338. № 1/2. S. 15.
3. Brun J. // Rev. chim. mineral. 1967. V. 4. № 4. P. 839.
4. Chapman A. C., Thirwell L. E. // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. № 6. P. 937.
5. Berry E. E., Baddiel C. B. // Spectrochim. Acta. 1967. V. 24A. № 11. P. 1727.
6. Berry E. E., Baddiel C. B. // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. № 7. P. 2089.
7. Steger E., Kässner B. // Z. anorg. und allg. Chem. 1967. B. 355. № 3/4. S. 131.
8. Lerbrot A. a. o. // Acta crystallogr. 1983. V. 39. № 1. P. 6.
9. Грибов Л. А., Деметьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
10. Лазарев А. Н. и др. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. 295 с.
11. Dumas J., Zaligne J. L. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. № 2. P. 390.
12. Novak A. // Structure and Bonding. Berlin: Springer-Verlag, 1974. B. 18. S. 177.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
14.VII.1987