

## СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛА ГЕКСАГИДРАТА ДИКАЛИЯ-ДИСУЛЬФАТА ЦИНКА

Polarized Raman spectra of a crystal of zinc dipotassium-disulphate hexahydrate have been received experimentally at room temperature. Interpretation has been made for the observed peaks of internal and external vibrations of crystal cell according to the factor-group analysis.

Спектральные данные являются источником ценной информации о строении исследуемого вещества, силах межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействий, об атомных и молекулярных (ионных) движениях, которые непосредственно связаны с многочисленными характеристиками и свойствами твердых веществ. Исследование спектральных свойств кристалла гексагидрата дикалия-дисульфата цинка  $\{K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\}$  представляет интерес в связи с возможностью использования его нелинейных свойств в лазерной технике [1]. Изучение колебательных спектров позволяет понять природу нелинейных свойств данного кристалла, а также кристаллов, близких по строению и химическому составу.

$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  принадлежит к изоморфному ряду соединений солей Туттона, задаваемых формулой  $M_2^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , где  $M^I = K, NH_4, Rb, Cs, Na$  или  $Li$  — одновалентный катион, а  $M^{II} = Mg, Ca, Cu, Mn, Zn, Cd, Co, Fe, Ni$  — двухвалентный катион. Эти соединения относятся к моноклинной сингонии, имеют подобное строение и близкие параметры элементарной ячейки ( $a \sim 0,9$  нм,  $b \sim 1,2$  нм,  $c \sim 0,6$  нм,  $\beta \sim 106^\circ$ ). Одинаковые ионы и атомы занимают в ячейке одинаковые симметричные позиции [2,3]. Кристалл  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , как  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  [4] и  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  [5], принадлежит к пространственной группе  $P2_1/a (C_{2h}^5)$  с двумя формульными единицами ( $Z=2$ ) в элементарной ячейке и имеет набор частных положений [6]:  $4C_i(2)\{(a) 0 0 0 (b) 1/2 0 0 (c) 0 0 1/2 (d) 1/2 0 1/2\}$ ;  $C_1(4)\{(e) x y z\}$ . Причем частное положение  $C_i(2)$  может занимать лишь однажды. Атомы Zn как раз находятся в частных положениях  $C_i(2) \{0 0 0$  и  $1/2 1/2 0\}$ , т.е. симметрия группы  $[Zn(H_2O)_6]^{2+} - C_i$ . Все остальные атомы занимают частные положения  $C_1(4)$  [4,5]. Отсюда следует, что ион  $SO_4^{2-}$  занимает общее положение в кристалле (симметрия  $C_1$ ).

Впервые эти соединения исследовались методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в работах [7,8]. В работе [9] были получены результаты, несколько отличные от [7,8]. В связи с этим возникла необходимость получения новых, более достоверных экспериментальных данных, опираясь на которые можно было бы и дальше изучать подобного рода соединения.

В данной работе исследованы внутренние и внешние колебания кристалла  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , активные в спектрах КР, обусловленные ионами  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$  и  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ .

Монокристаллы  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  были получены путем медленного испарения насыщенного раствора солей  $K_2SO_4$  и  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , взятых в равных мольных пропорциях [2]. Выращенные кристаллы ориентировались относительно кристаллографических осей по коноскопическим фигурам с помощью поляризационного микроскопа. Затем из них приготавливались образцы в виде параллелепипедов с гранями, перпендикулярными направлениям  $a$ ,  $b$  и  $c \sin \beta$ .

Регистрация спектров комбинационного рассеяния для шести компонент тензора поляризуемости кристалла  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  размерами  $7,5 \times 7,5 \times 5,0$  мм производилась на спектрометре ДФС-52 в стоксовой области. Спектры КР возбуждались аргоновым лазером ИЛА 120-1 на длине волны  $488,0$  нм и мощностью излучения около  $120$  мВт. Поляризованное излучение лазера в вертикальной или горизонтальной плоскости распространялось в направлении нормали к грани вырезанного кристалла и фокусировалось на нем. Рассеянный под углом  $90^\circ$  свет падал на анализатор и далее на входную щель спектрометра. Снятие разных компонент тензора поляризуемости осуществлялось путем поворота кристалла плоскости анализатора и поляризации лазерного излучения.

Фактор-групповой анализ колебаний кристалла  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$C_{2h}^5$	E	$C_2$	I	$C_h$	$\rho_i$	$\Gamma$	$\Gamma'$	$R'$	$\rho_i'$	KP	ИК
$A_g$	1	1	1	1	45	0	6	3	36	+	-
$B_g$	1	-1	1	-1	45	0	6	3	36	+	-
$A_u$	1	1	-1	-1	48	1	8	6	33	-	+
$B_u$	1	-1	-1	1	48	2	7	6	33	-	+

Примечание:  $\rho_i$  – полное число колебаний данного типа симметрии,  $\Gamma$  – акустические колебания,  $\Gamma'$  – трансляционные колебания,  $R'$  – либрационные колебания,  $\rho_i'$  – внутренние колебания, <<+>> – активные колебания в спектре, <<->> – неактивные колебания в спектре.

Фактор-групповой анализ по [10] для кристалла  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (таблица) предсказывает 186 мод колебаний, включая три акустические моды  $A_u + 2B_u$ . Приводимое представление при этом распадается на следующую сумму неприводимых представлений:  $\Gamma = 45A_g + 45B_g + 48A_u + 48B_u$ . Колебания четного типа ( $A_g$  и  $B_g$ ) активны в спектрах КР, а нечетного типа ( $A_u$  и  $B_u$ ) – в ИК спектрах. Всего 90 колебаний, активных в спектрах КР, подразделяются на 12 трансляционных ( $6A_g + 6B_g$ ), 6 либрационных ( $3A_g + 3B_g$ ) и 72 внутренних ( $36A_g + 36B_g$ ), из которых 12 ( $6A_g + 6B_g$ ) принадлежат октаэдрическому комплексу  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , 18 ( $9A_g + 9B_g$ ) – аниону  $SO_4^{2-}$ , 18 ( $9A_g + 9B_g$ ) и 24 ( $12A_g + 12B_g$ ) – колебаниям и либрациям молекул воды соответственно. Под действием кристаллического поля происходит полное снятие вырождения внутренних колебаний этих групп. Из-за взаимодействия колебаний неидентично расположенных одинаковых групп в кристалле происходит дополнительное расщепление (давыдовское или фактор-групповое).

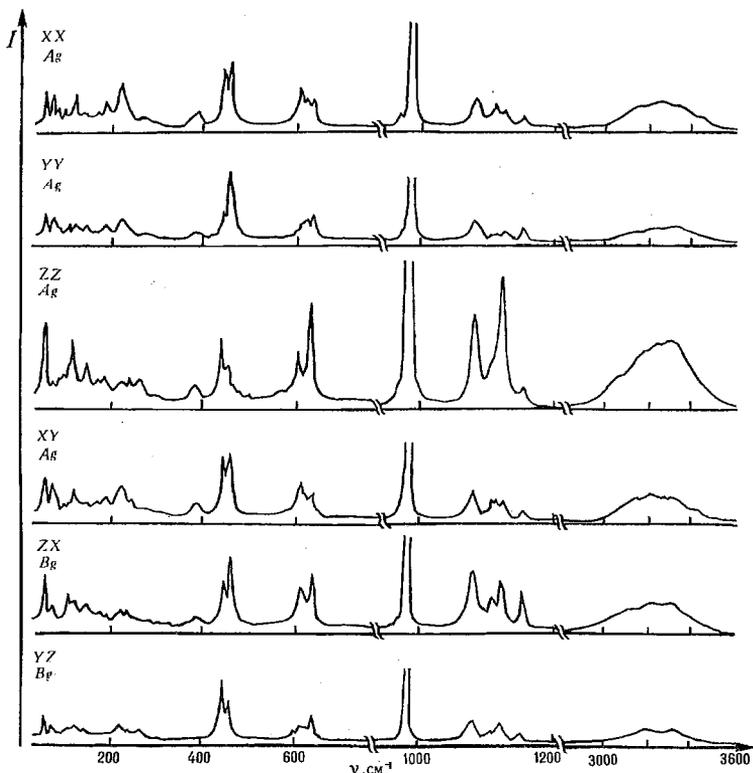
Свободный тетраэдрический ион  $SO_4^{2-}$  имеет четыре типа колебаний  $\nu(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ,  $\nu_4(F_2)$  с волновыми числами 981, 451, 1104, 613  $cm^{-1}$  соответственно [11]. Все они являются активными в спектрах КР. В кристалле группы  $SO_4^{2-}$  занимают общие положения, что приводит к снятию вырождения и расщеплению колебаний. Валентные и деформационные колебания  $SO_4^{2-}$  обычно находятся в областях 950–1200  $cm^{-1}$  и 400–650  $cm^{-1}$  [12]. Хотя либрационные моды воды (450–900  $cm^{-1}$  [13,14]) и попадают внутрь области деформационных колебаний  $SO_4^{2-}$ , однако их интенсивность в спектрах гораздо меньше интенсивности сульфатных из-за незначительной поляризуемости молекул  $H_2O$ .

В спектре КР линии 985  $cm^{-1}$  ( $A_g + B_g$ ), относящиеся к колебанию  $\nu_1(A_1)$ , наиболее интенсивны. С плечом 971  $cm^{-1}$  они проявляются для всех компонент тензора поляризуемости. Только для компоненты поляризуемости  $\alpha_z$ , где интенсивность  $\nu_1(A_1)$  в несколько раз меньше, плечо не наблюдается. Плечо, скорее всего, отвечает изотопическому сдвигу линии  $\nu_1(A_1)$ , т.е. оно появляется благодаря наличию ионов  $SO_4^{2-}$  с одним атомом  $O^{18}$  и тремя  $O^{16}$ , согласно [15]. Для дважды вырожденного колебания  $\nu_2(E)$  наблюдаются линии 448 и 460  $cm^{-1}$  ( $2A_g + 2B_g$ ) для всех поляризаций. В области колебания  $\nu_4(F_2)$  в КР спектре появляются линии 608, 619 и 633  $cm^{-1}$  ( $3A_g + 3B_g$ ) для всех поляризаций за исключением компоненты 619  $cm^{-1}$  в случае  $\alpha_z$ . Трехжды вырожденное колебание  $\nu_3(F_2)$  расщепляется на компоненты 1111, 1124 и 1154  $cm^{-1}$  ( $3A_g + 3B_g$ ) для всех поляризаций. По-видимому, колебание 1081  $cm^{-1}$  является составным  $\nu_2(E) + \nu_4(F_2)$   $\{(448+633) cm^{-1}$  и  $(460+619) cm^{-1}\}$ , потому что его интенсивность при каждой ориентации кристалла находится во взаимосвязи с интенсивностями приведенных в скобках колебаний. Интенсивность колебания 1081  $cm^{-1}$  тем больше, чем больше интенсивность соответствующих компонент  $\nu_2(E)$  и  $\nu_4(F_2)$ .

Как видно из полученных для группы  $SO_4^{2-}$  результатов, происходит полное снятие вырождения внутренних колебаний и их расщепление на компоненты  $A_g$  и  $B_g$ , что и предсказывает фактор-групповой анализ. Из-за очень малого различия ( $\sim 3 cm^{-1}$ ) между компонентами линий  $A_g$  и  $B_g$  можно

сделать вывод о слабом фактор-групповом взаимодействии между одинаковыми колебаниями различных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Комплекс  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  представляет собой немного искаженный октаэдр, в вершинах которого находятся молекулы воды, а в центре двухвалентный катион  $\text{Zn}^{2+}$ . Свободная октаэдрическая молекула  $\text{XY}_6$  имеет шесть типов колебаний:  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(E_g)$ ,  $\nu_3(F_{2g})$  — активные в КР;  $\nu_3(F_{1u})$ ,  $\nu_4(F_{1u})$  — активные в ИК;  $\nu_6(F_{2u})$  — не активное ни в КР, ни в ИК. Из фактор-группового анализа в спектрах КР получается 12 активных колебаний:  $\nu_1(A_{1g}) - A_g + B_g$ ,  $\nu_2(E_g) - 2A_g + 2B_g$  и  $\nu_3(F_{2g}) - 3A_g + 3B_g$ . Согласно нашим расчетам для указанного комплекса, полосу  $397 \text{ см}^{-1}$  ( $A_g + B_g$ ) можно отнести к полностью симметричному валентному колебанию октаэдра  $\nu_1(A_{1g})$ , которое проявляется во всех ориентациях кроме  $\alpha_{1c}$ . Полосы  $242$  и  $267 \text{ см}^{-1}$  ( $2A_g + 2B_g$ ) можно отнести к дважды вырожденному валентному колебанию  $\nu_2(E_g)$ . Компоненты  $170$ ,  $188$  и  $222 \text{ см}^{-1}$  ( $3A_g + 3B_g$ ) — к трижды вырожденному деформационному колебанию  $\nu_3(F_{2g})$ , значение которого однозначно определяется из рассчитанных четырежды вырожденных колебаний по симметрии его формы.



Поляризованные спектры КР кристалла  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$

В элементарной ячейке кристалла, согласно рентгеноструктурным данным, имеется три кристаллографически неэквивалентных набора из четырех молекул воды, занимающих общие положения. Это приводит к образованию неодинаковых водородных связей, что проявляется в различном искажении связей О-Н и угла между ними для кристаллографически неэквивалентных молекул воды. Наличие различных водородных связей влияет в спектре на величины сдвигов волновых чисел колебаний воды по сравнению со свободной молекулой. Расстояние О-Н...О определяет силу водородной связи. Так, в кристалле  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$  длины водородных связей равны  $0,2781$  ( $\text{H}_2\text{O}$  I),  $0,2768$  ( $\text{H}_2\text{O}$  II) и  $0,2723$  ( $\text{H}_2\text{O}$  III) нм [4], а в  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$  —  $0,2746$  ( $\text{H}_2\text{O}$  I),  $0,2672$  ( $\text{H}_2\text{O}$  II) и  $0,2646$  ( $\text{H}_2\text{O}$  III) нм [5]. Поскольку соединения

изоморфны, можно считать, что длины водородных связей в  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  имеют такой же порядок. Самому большому расстоянию  $\sim 0,2781$  нм соответствует самая слабая водородная связь. Это случай, когда сдвиг линии наименьший. Ему отвечает колебание с наибольшим волновым числом. Соответственно, наоборот, водородной связи  $\sim 0,2723$  нм отвечает колебание с наибольшим сдвигом, т.е. с наименьшим волновым числом. В спектре КР (см. рисунок) наблюдается шесть различных по значениям волновых чисел широких перекрывающихся полос ( $6A_g + 3B_g$ ), если просуммировать по всем поляризациям в диапазоне  $3000-3550$   $cm^{-1}$ . Большая величина сдвига волновых чисел колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  ( $\sim 200-650$   $cm^{-1}$ ) в сторону уменьшения по отношению к свободной молекуле и их большая ширина указывают на наличие в кристалле сильных водородных связей. По три линии в областях  $3000-3250$   $cm^{-1}$  и  $3250-3550$   $cm^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_3$  для трех различных молекул воды соответственно. Более четко наличие трех неэквивалентных молекул воды прослеживается при низкой температуре ( $\sim 77$  К). Линии становятся уже, а максимумы их отчетливей.

Согласно [13,14], либрационные колебания воды лежат в области  $450-900$   $cm^{-1}$ . Эти колебания более чувствительны к взаимодействиям, включающим водородные связи, и чуть меньше к координационным взаимодействиям кислород-металл. Низкая поляризуемость молекул воды приводит к тому, что линии, отвечающие либрационным колебаниям в спектре КР, являются слабыми и наблюдаются далеко не для всех ориентаций. Наиболее интенсивные из них присутствуют во всех ориентациях ( $597$   $cm^{-1}$ ), а менее интенсивные в основном в ориентациях  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$  и  $\alpha_{zx}$ . Отнесение колебаний проводилось в соответствии с силой водородной связи и с учетом того факта, что маятниковые колебания имеют большие волновые числа, чем веерные [13]. Считалось, что крутильные колебания находятся между маятниковыми и веерными [16]. Колебания в области  $460-500$   $cm^{-1}$  отнесены к веерным, в области  $565-605$   $cm^{-1}$  — к крутильным, а в области  $635-680$   $cm^{-1}$  — к маятниковым (см. рисунок).

Фактор-групповой анализ предсказывает 12 трансляционных ( $6A_g + 6B_g$ ) и 6 либрационных мод ( $3A_g + 3B_g$ ). Либрационные колебания имеют большие частоты колебаний, чем трансляционные. Исходя из этого, колебания 111 ( $A_g + B_g$ ), 116 ( $A_g + B_g$ ) и 139 ( $A_g + B_g$ )  $cm^{-1}$  можно отнести к либрационным колебаниям группы  $SO_4^{2-}$  и  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  (см. рисунок). Согласно [7], в спектре КР соединения  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  присутствуют линии 47, 58, 72, 101, 113 и 130  $cm^{-1}$ , а в спектре  $K_2SO_4$  — линии 54, 73, 85, 92, 107 и 131  $cm^{-1}$ . Линии 45 ( $A_g + B_g$ ) и 100 ( $A_g + B_g$ )  $cm^{-1}$ , проявляющиеся во всех ориентациях, можно тогда отнести к трансляционным колебаниям типа  $SO_4^{2-} \dots [Zn(H_2O)_6]^{2+}$ . Линии 65 ( $A_g + B_g$ ) и 75 ( $A_g$ )  $cm^{-1}$  сложно однозначно отнести к трансляционным колебаниям типов  $K^+ \dots SO_4^{2-}$  или  $SO_4^{2-} \dots [Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , вероятно, они носят смешанный характер с участием трех ионов. Линию 89 ( $A_g$ )  $cm^{-1}$  можно отнести к трансляционному колебанию типа  $K^+ \dots SO_4^{2-}$ .

Таким образом, снятие вырождения колебаний ионов  $SO_4^{2-}$  и  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  под действием кристаллического поля происходит согласно результатам фактор-группового анализа. Небольшая величина расщепления и сдвига колебаний  $SO_4^{2-}$  и  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  подтверждает рентгеноструктурные данные, свидетельствующие о небольших искажениях тетраэдрических и октаэдрических ионов. Большой сдвиг валентных колебаний воды в сторону уменьшения (порядка  $200-650$   $cm^{-1}$ ) указывает на наличие прочных водородных связей в кристалле, а количество полос в области валентных колебаний — на наличие в кристалле трех неэквивалентных молекул  $H_2O$ .

1. Свиридов Д. Т., Свиридов С. Д. // ЖПС. 1988. Т. 49. С. 852.

2. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967.

3. Chidambaram R., Raghavendra Rao. C. // J. Chem. Phys. 1963. Vol.38. P.210.

4. Montgomery H., Lingafelter E. C. // Acta Cryst. 1964. Vol.17. P.1295.

5. Kannan K. K., Viswamitra M. A. // Z. Krist. 1965. Vol.122. P.161.

6. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971.

7. Ananthanarayanan V. // Z. Phys. 1961. Vol.163. P.144.
8. Ananthanarayanan V., Danti A. // J. Mol. Spectrosc. 1966. Vol.20. P.88.
9. Singh B., Gupta S.P., Khanna B.N. // Pramana. 1980. Vol.14. P.509.
10. Багавантам С., Венкатарайуду Т. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М., 1959.
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
12. Ramakrishnan V., Nayar V.U., Aruldas G. // Infrared Phys. 1985. Vol.25. P.607.
13. Nakagawa I., Shimanouchi T. // Spectrochim. Acta. 1964. Vol.20. P.429.
14. Adams D.M. // J. Chem. Soc. A 1971. Vol.17. P.2801.
15. Choi B.K., Labbe H.J., Lockwood D.J. // Sol. Stat. Commun. 1990. Vol.74. P.109.
16. Jayakumar V.S., Sekar G., Rajagopal P., Aruldas G. // Phys. Stat. Sol. A 1988. Vol.109. P.635.

Поступила в редакцию 09.11.98.

УДК 535.343; 541.422.4

А.П.ЗАЖОГИН

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ТРИАЛКИЛФОСФАТАМИ

The composition of uranyl complexes extracted by trialkyl phosphates has been studied by the spectral-luminescence method. It has been found that uranyl nitrate is extracted by triethyl- and tributyl phosphates in neutral form, and by tripropyl phosphate in the cationic form. Uranyl perchlorate is extracted by all trialkyl phosphates in the cationic form.

За последние годы получен большой экспериментальный материал по изучению ионных химических реакций в неводных растворителях. Из его анализа следует исключительно важная роль эффектов сольватации исходных веществ и продуктов их взаимодействия, поскольку ионы в растворах всегда реагируют в сольватированной форме. Кроме того, так как большинство реакций сопровождается изменением сольватной оболочки, то сведения о составе и строении сольватированных ионов являются одним из основных условий для понимания любого из химических процессов, протекающих в растворах. В то же время следует отметить, что, несмотря на большую важность изучения сольватации ионов в растворах, особенно в смешанных растворителях, теория таких систем развита еще недостаточно.

Наиболее практически важным типом экстракции является извлечение соли в органическую фазу, происходящее благодаря ее сольватации или незаряженному хелату. Определение оптимальных условий проведения процесса экстракции, направленный поиск экстрагентов, комплексообразователей затруднены отсутствием адекватной теории экстракции, что приводит к малоэффективным поискам, к опробованию как различных реагентов, так и их концентраций. Триалкилфосфаты, и особенно ТБФ, наиболее широко и давно используются в качестве эффективных экстрагентов как ураниловых соединений, так и ряда других металлов. В то же время полной ясности, какими свойствами триалкилфосфатов определяется эффективность экстракции, нет. Центральной проблемой здесь остается вопрос о том, какие свойства растворителя определяют предпочтительность сольватации.

Первоначально [1] предполагалось, что уранилнитрат экстрагируется трибутилфосфатом (ТБФ) из водного раствора в органический только в виде  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF$ . Но, как показали дальнейшие экспериментальные исследования, задача оказалась не совсем простой. Так, в работе [2] при описании экстракции уранилнитрата чистым ТБФ было сделано предположение о том, что уранилнитрат экстрагируется как в виде  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF$ , так и в виде  $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot TBF$ . В более поздних работах [3,4] в результате как химических, так и спектроскопических (ИК спектроскопия) исследований были сделаны предположения о том, что уранилнитрат экстрагируется как с двумя, так и, по-видимому, с тремя молекулами ТБФ. Как видно из этого