

УДК 546+541.65+541.49+546.73.47

ХИМИЯ

С. В. ВОЛКОВ, Н. П. ЕВТУШЕНКО,
академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРАТАХ

Колебательная спектроскопия признана удобным методом для исследования систем, содержащих многоатомные группировки, в частности NO_3^- -ион. Нитратные соединения по характеристикам колебательных спектров классифицированы на две группы: содержащие нитрат-ион (NO_3^-) и «нитрато-группу» ($\text{O}-\text{NO}_2^-$) (¹). Колебания для первой группы отвечают симметрии D_{3h} и типичны для водных растворов нитратов, ряда безводных и гидратированных кристаллов (¹), а также расплавов нитратов щелочных и некоторых щелочноземельных металлов (^{2, 3}). При комплексообразовании с металлами NO_3^- ион превращается в нитрато-группу $\text{O}-\text{NO}_2^-$ с понижением симметрии до C_{2v} . Это явление наблюдается в безводных нитратах Be, Cu, Hg, In, Mn, Pd, Ti, Zn, в гидратированных кристаллах $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и отмечено в последнее время для расплавов нитратов Cd, Pb, Mg, Ca, Sr в KNO_3 и $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ (^{4, 5}).

В настоящей работе спектроскопия комбинационного рассеяния (к.р.) света распространена на расплавленные солевые системы таких неизученных объектов, какими являются окрашенные комплексы $3-d$ переходных металлов, с целью выяснения процессов комплексообразования и установления типа координации нитрато-группы в таких системах. В качестве объекта исследования был выбран нитрат кобальта: из-за его интенсивной окраски применяли расплавы, разбавленные нитратами щелочных металлов. Поскольку интерпретация спектров затруднена в присутствии большого количества не связанного в комплекс иона NO_3^- , для сравнения было исследовано комплексообразование в этом же расплаве бесцветного нитрата цинка.

Выбор цинка обуславливался следующими обстоятельствами. Известно, что ион цинка может изоморфно замещать кобальт в кристаллических решетках; размеры ионов цинка (0,83 Å) и кобальта (0,82 Å) одинаковы при одной величине заряда, т. е. их ионные потенциалы равны, чем обеспечивается одна и та же поляризирующая сила. Таким образом, исходя из чисто электростатических соображений, следовало ожидать подобия спектров к.р. расплавов нитратов цинка и кобальта.

Спектры к.р. измеряли на спектрографе ДФС-12 по методике, описанной нами ранее (⁶). Все полосы * исследованных расплавов, в том числе и примененных разбавителей $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ и $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$, а также их отнесения приведены в табл. 1. Указанное отнесение основывается на следующих предположениях. Симметрия D_{3h} свободного «незакомплексованного» иона NO_3^- позволяет реализовать четыре фундаментальных колебания: $\nu_1(A_1') \sim 1050$, $\nu_2(A_2'') \sim 830$, $\nu_3(E') \sim 1400$ и $\nu_4(E') \sim 720 \text{ см}^{-1}$, из которых в спектре к.р. запрещена частота $\nu_2(A_2'')$ (¹). Расплавленные солевые системы $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ и $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ хорошо иллюстрируют это положение. Комплексообразование с металлами в общем сказывается в понижении этой симметрии до C_{2v} со снятием вырождения с E' -типов и за-

* Из-за температурного уширения линии к.р. фиксируются в виде полос.

Таблица 1

Основные колебания и отнесения в спектрах к. р. расплавленных нитратокомплексов цинка и кобальта в эвтектических расплавах $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ и $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$

Системы (г-ра, °C)	$\nu_1(A'_1)$	$\nu_2(A''_2)$	$\nu_3(E')$		$\nu_4(E')$		$\nu_{\text{MeONO}_2^-}$	Примечание
Симметрия D_{3h}								
$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ эвт. (250)	1050	—	1380 ш.		725		—	
$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ эвт. (250)	1049	—	1360	1420	725		—	
	$\nu_2(A_1)$	$\nu_6(B_2)$	$\nu_1(A_1)$ или $\nu_3(B_1)$		$\nu_3(A_1)$ или $\nu_5(B_1)$		$\nu_{\text{Me-ONO}_2^-}$	
Симметрия C_{2v}								
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,94 \text{ H}_2\text{O}$, (100)	1044	814	1323	1522	775	683	399	$\text{Zn}^{2+} \cdots$ (OH_2) (°)
5 мол. % $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 -$ ($\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$) эвт. (250)	1044	800	(1400) 1240	(725) 1475	780	665	370	D_{3h} своб. иона NO_3^- C_{2v} моно- дентатной $\text{O} - \text{NO}_2^-$
5 мол. % $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 -$ ($\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$) эвт. (250)	1049	~807	1200—1470 ш. сл.	(720) 780	675	370		D_{3h} своб. иона NO_3^- C_{2v} моно- дентатной $\text{O} - \text{NO}_2^-$
1 мол. % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 -$ ($\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$) эвт. (250)	(1050) 1018	—	(1380) 1230, 1348	(725) 1590	780	665	350	D_{3h} своб. иона NO_3^- C_{2v} би- дентат- ной $\text{O} - \text{NO}_3^-$
1 мол. % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 -$ ($\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$) эвт. (250)	(1049) 1020	—	(1360) 1175, 1220, 1345	(1420) 1580	(725) 800—600 ш. сл.	350		D_{3h} своб. иона NO_3^- C_{2v} би- дентат- ной $\text{O} - \text{NO}_2$

прета с A_2'' -типа, в результате чего в спектре к.р. (также и п.-к.) отмечается шесть типов колебаний $3A_1 + 2B_1 + B_2$ (¹). Так как понижение симметрии свободного NO_3^- иона до C_{2v} в ряде систем может быть обязано поляризационному эффекту катиона или резонансу Ферми (^{1, 5, 6}), лишь наличие всех шести активных в спектрах к.р. частот свидетельствует о координации нитрато-группы металлом. Как видим, в случае расплавов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в эвтектических нитратных расплавах наблюдается как минимум 10—11 полос. Появление такого количества полос не только свидетельствует о понижении симметрии до C_{2v} , но и говорит о наличии в расплавах нескольких типов NO_3^- -ионов: свободного (симметрии D_{3h}) и «закомплексованного» (симметрии C_{2v}).

Кроме полос, характерных для иона NO_3^- растворителя (симметрии D_{3h}) и связанной нитрато-группы (симметрии C_{2v}), отмечена полоса в области $\sim 350 \text{ см}^{-1}$, относящаяся, по всей вероятности, к колебаниям связи металл — лиганд. Эта полоса исчезает в водных растворах нитратов кобаль-

та и цинка, где, как известно, существуют их гексааквакомплексы. В этих случаях фиксируются полосы в области 400 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{Me}-\text{OH}_2$.

Что касается способа координации нитрато-группы в расплавах, то в соответствии со структурой иона NO_3^- он может в принципе действовать как моно- и бидентатный (или мостиковый) лиганд. Согласно установленной корреляции между величиной расщепления полос ν_1 и ν_4 , степенью ковалентности и способе координации (¹, ⁷), спектр к.р. расплавов цинка, скорее всего, находится в соответствии с монодентатной координацией $\text{O}-\text{NO}_2^-$ -группы. Величина $\Delta = \nu_4 - \nu_1 = 235\text{ см}^{-1}$ лежит в пределах $100-300\text{ см}^{-1}$, отмеченных для такой координации. Такая же координация была предложена для водных растворов нитрата цинка (⁸); этот же вывод также подтверждается наличием поляризованной полосы ν_2 (1044 см^{-1}). В отношении координации нитрато-группы кобальтом можно высказать следующее предположение. Поскольку бидентатную координацию характеризуют значительным расщеплением полосы ν_3 ($\Delta = 350-400\text{ см}^{-1}$) и наличием в результате этого двух интенсивных полос (ν_1 и ν_4) в области $1565-1620$ и $1170-1270\text{ см}^{-1}$ (¹, ⁷), отмеченные нами полосы 1220 или 1230 и 1580 или 1590 см^{-1} могут характеризовать такую координацию. Аналогичная координация постулирована на основании схожих с нашими и.к. спектров, а также рентгенограмм кристаллов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ (⁷). Правда, дополнительные полосы наблюдаемые нами, могут относиться и к некоторому количеству монодентатно связанной группы $\text{O}-\text{NO}_2^-$ кобальтом в той же симметрии C_{2v} .

Таким образом, о комплексообразовании кобальта и цинка в расплавах нитратов щелочных металлов свидетельствуют установленные методом к.р. понижение симметрии D_{3h} нитрат-иона до симметрии C_{2v} нитрато-группы; наличие в расплавах двух типов NO_3^- частиц — свободных и связанных; и как основной критерий — наличие полос колебаний связи металл — лиганд.

Институт Физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
6 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. O. Field, C. J. Hardy, Quart. Rev., 18, 361 (1964). ² Строение расплавленных солей, ред. Е. А. Угнє, М., 1966. ³ С. В. Волков, Н. П. Евтушенко, С. П. Баранов, Теоретич. и эксп. хим., 8, 124 (1972). ⁴ R. E. Hester, K. Krishnan, J. Chem. Phys., 46, 3405 (1967); 47, 1747 (1967). ⁵ G. J. Janz, T. R. Kozlowski, J. Chem. Phys., 40, 1699 (1964). ⁶ C. J. H. Schutte, Spectrochim. acta, 18, 307 (1962). ⁷ A. B. P. Lever, Inorg. Chem., 4, 1042 (1965). ⁸ R. E. Hester, C. W. J. Scaife, J. Chem. Phys., 47, 5253 (1967).