

УДК 546.137+546.45

ХИМИЯ

Л. Б. СЕРЕЖКИНА, З. И. ГРИГОРОВИЧ, А. И. КАРЕЛИН, Н. С. ТАММ,
академик А. В. НОВОСЕЛОВА

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПЕРХЛОРАТОБЕРИЛЛАТОВ ЦЕЗИЯ, РУБИДИЯ И КАЛИЯ

В работах (¹, ²) приведены результаты исследования и.-к. спектров комплексных соединений алюминия и бора с координированной перхлорато-группой. Настоящая работа посвящена изучению и.-к. спектров поглощения новых комплексных соединений бериллия — перхлоратобериллатов состава $M_2Be(ClO_4)_4$ ($M = Cs, Rb$), $KBe(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и дигидрата перхлоратов состава $M_2Be(ClO_4)_4$ ($M = Cs, Rb$), $KBe(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и дигидрата перхлората бериллия. И.-к. спектры поглощения суспензии перхлоратобериллатов в вазелиновом масле записывались на спектрофотометрах UR-20 ($400-4000\text{ см}^{-1}$) и ИКС-22В ($200-500\text{ см}^{-1}$).

Результаты химического анализа исследованных в данной работе соединений приведены в табл. 1.

В инфракрасных спектрах перхлоратобериллатов цезия, рубидия и калия, а также дигидрата перхлората бериллия найдены полосы поглощения перхлорато-групп, ковалентно связанных с атомом бериллия (рис. 1). Поскольку и.-к. спектр перхлорато-групп аниона $Be(ClO_4)_4^{2-}$ по значениям частот и интенсивностей полос поглощения $\nu_s(ClO_3)$ и $\nu_{as}(ClO_3)$ почти повторяет спектр ClO_4 -группы в хлорной кислоте (³), модель аниона $Be(ClO_4)_4^{2-}$ можно представить, заменив атомы фтора в тетраэдрическом анионе BeF_4^{2-} [⁴] монодентатными перхлорато-группами симметрии C_s . Симметрия всего комплекса $Be(ClO_4)_4^{2-}$ не должна быть более высокой, чем D_{2d} , если фрагмент $BeOCl$ в тетраперхлоратобериллатах нелинеен.

Для модели D_{2d} аниона $Be(ClO_4)_4^{2-}$ 43 нормальных колебания распадается по типам симметрии согласно $\Gamma = 9A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 9B_2 + 14E$, из них колебания A_1 и B_1 активны в спектре комбинационного рассеяния, колебания B_2 и E активны в и.-к. спектре поглощения и в спектре комбинационного рассеяния. Отсутствие четко выраженной структуры у большинства полос поглощения тетраперхлоратобериллат-иона (исключая $\delta(OCIO) \sim 440-480\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о сравнительно небольшом кинематическом взаимодействии между ClO_4 -группами в $Be(ClO_4)_4^{2-}$ *, поэтому ниже мы ограничимся рассмотрением колебаний фрагментов BeO_4 , ClO_4 и $BeOCl$. Детализация отнесения была бы возможна при условии знания структуры солей $M_2Be(ClO_4)_4$ ($M = Cs$ или Rb) и проведения расчетов на основе значительно более точных и полных спектроскопических данных.

Наиболее интенсивная в и.-к. спектрах перхлоратобериллатов полоса поглощения около $1185, 1218\text{ см}^{-1}$ относится к валентным антисимметричным колебаниям концевых связей ClO . Компонента около 1218 см^{-1} разрешена в виде перегиба. Причинами появления структуры у $\nu_{as}(ClO_3)$ могут быть кинематическая связь между ClO_4 -группами, влияние кристалличе-

* Дополнительные сведения о структуре полос поглощения тетраперхлоратобериллат-иона могли бы представить данные для дигидрата (табл. 2), однако эти данные не содержат однозначной информации о строении указанного соединения. И.-к. спектры дигидрата, а также соли $KBe(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ существенно не отличаются от суммы спектров ионов $Be(H_2O)_4^{2+}$ и $Be(ClO_4)_4^{2-}$, правда, максимум полосы $\nu(H_2O)$ в спектре $Be(H_2O)_4^{2+}(ClO_4^-)_2$ смещен на $\sim 200\text{ см}^{-1}$ ниже, а $\delta(HOH)$ — на 15 см^{-1} выше по отношению к $\nu(H_2O)$ и $\delta(HOH)$ в спектре $Be(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

ского поля, резонанс Ферми $\nu_{as}(\text{ClO}_3) \sim 1185 \text{ см}^{-1}$ с обертоном полосы $\delta(\text{OClO}) = 613 \text{ см}^{-1}$ (если частота 613 см^{-1} относится к антисимметричному колебанию), а также отличие от 180° валентного угла BeOCl . Можно предположить, что расщепление $\Delta\nu_{as}(\text{ClO}_3) \sim 33 \text{ см}^{-1}$ обусловлено понижением симметрии перхлорато-групп за счет нелинейности группы BeOCl , так как дублетная структура полосы $\nu_{as}(\text{XO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{S}$) наблюдается в и.-к. спектрах газовой фазы хлорной кислоты ⁽³⁾, ее жидких эфиров ⁽⁵⁾, а также анионов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ (монокристалл) ⁽⁶⁾ и $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ (водный раствор) ⁽⁷⁾. С другой стороны, кристаллическое поле, по-видимому,

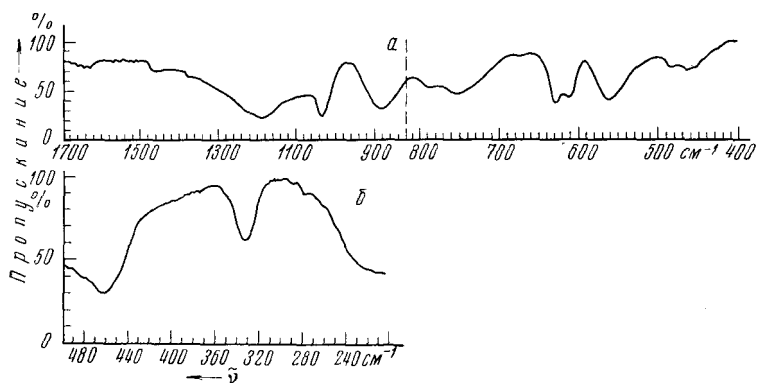


Рис. 1. И.-к. спектр поглощения $\text{Cs}_2\text{Be}(\text{ClO}_4)_4$ в вазелиновом масле (б — соответствует большей концентрации вещества)

влияет на расщепление малоинтенсивной полосы поглощения $\delta_{as}(\text{OClO}) \sim 453 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, табл. 2).

Полоса поглощения симметричного валентного колебания концевых связей ClO находится около 1033 см^{-1} . Более низкое значение имеет частота валентного колебания мостиковой связи ClO $\nu(\text{Cl}-\text{O})$, которая попадает в тот же диапазон ($750-900 \text{ см}^{-1}$), что и частота, соответствующая антисимметричному валентному колебанию группы BeO_4 . Для отнесения этой группы полос воспользуемся предположением о корреляции частот анионов $\text{B}(\text{ClO}_4)_4^-$ ⁽²⁾ и $\text{Be}(\text{ClO}_4)_4^{2-}$.

Таблица 1

Результаты анализа некоторых перхлоратных соединений бериллия

Соединение	Найдено, мас. %			Вычислено, мас. %		
	М (Cs, Rb, K)	Be	ClO_4	М (Cs, Rb, K)	Be	ClO_4
$\text{Cs}_2\text{Be}(\text{ClO}_4)_4$	40,17	1,32	59,07	39,53	1,34	59,13
$\text{Rb}_2\text{Be}(\text{ClO}_4)_4$	29,93	1,57	68,61	29,58	1,56	68,86
$\text{KBe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,31	2,35	77,91	10,20	2,35	78,03
$\text{Be}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	3,65	81,82	—	3,69	81,56

Литературные данные для хлорной кислоты ⁽³⁾, хлорного ангидрида ⁽⁸⁾ и перхлоратоалюминатов ⁽¹⁾ показывают, что частота $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ перхлорато-группы сдвигается в более широком диапазоне и в противоположном направлении по сравнению с $\nu_s(\text{ClO}_3)$ и $\nu_{as}(\text{ClO}_3)$. Следовательно, наблюдаемое при переходе от $\text{Be}(\text{ClO}_4)_4^{2-}$ к $\text{B}(\text{ClO}_4)_4^-$ увеличение $\nu_{as}(\text{ClO}_3)$ на $56-80 \text{ см}^{-1}$ может сопровождаться значительным уменьшением $\nu(\text{Cl}-\text{O})$. Подобное понижение $\nu(\text{S}-\text{O})$ ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$) с возрастанием порядкового номера атома Z имеет место в и.-к. спектрах соединений

$\text{H}_3\text{Z} - \text{OSO}_3^{n-}$ ($\text{Z} = \text{C}, \text{N}$; $n_{\text{C}} = 1$, $n_{\text{N}} = 0$) (^{7, 9}) (изменения остальных частот скелета $\text{Z} - \text{OSO}_3$ при этом незначительны). В идеальном случае — полной характеристичности колебаний по форме частота $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ могла бы понизиться от 883 см^{-1} ($\text{Be}(\text{ClO}_4)_4^{2-}$) до 760 см^{-1} ($\text{B}(\text{ClO}_4)_4^{2-}$), а частота $\nu(\text{ZO})$ ($\text{Z} = \text{Be}, \text{B}$) сместиться от $753, 786 \text{ см}^{-1}$ до 950 см^{-1} в соединении бора (²). В действительности колебания $\nu(\text{ZO})$ ($\text{Z} = \text{Be}, \text{B}$) и $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ мало различаются по частоте и, вероятно, нехарактеристичны по форме (для одних и тех же типов симметрии точечной группы аниона), хотя величина вклада колебаний $\nu(\text{ClO})$ и $\nu(\text{ZO})$ в полосы поглощения около $750-900 \text{ см}^{-1}$ при замене $\text{Be} \rightarrow \text{B}$ может измениться.

Идентификация частот деформационных колебаний $\delta(\text{OClO})$ тетраперхлоратобериллат-иона в области $500-600 \text{ см}^{-1}$ затрудняется из-за погло-

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты (см^{-1}) группы $\text{Be}(\text{ClO}_4)_x$ ($x = 2, 4$)

$\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{Be}(\text{ClO}_4)_4$	$\text{Cs}_2\text{Be}(\text{ClO}_4)_4$	Раствор $\text{Cs}_2\text{Be}(\text{ClO}_4)_4$ в HCl_4	Описание колебания
3175—3710 (~3410)				$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1632				$\delta(\text{HOH})$
~1190	~1205 } 1177 }	1218 } 1185 }	—	$\nu_{as}(\text{ClO}_3)$
1054 } 1030 }	1031 887	1032 883	900	$\nu_s(\text{ClO}_3)$
770—920	785 } 733 }	786 } 753 }	—	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$ и $\nu(\text{Be}-\text{O})$
	652 *	670 *	—	$\nu(\text{Be}-\text{O})$ и $\nu(\text{Cl}-\text{O})$
613	614	613	617	?
555	555	564	—	$\delta_s(\text{OClO})$
475 405—450?	486 } 469 } 457 }	483 } 462 } 453 } 443 }	—	$\delta_{as}(\text{OClO})$
—	333	332	—	$\delta_{as}(\text{OBeO})$
—	~220	~208—212	—	$\delta(\text{BeOCl})$

* Слабая полоса поглощения.

щения около 628 см^{-1} примеси перхлорат-иона. Если пик 628 см^{-1} принадлежит целиком перхлорат-иону, то достаточно узкую полосу поглощения около 613 см^{-1} можно отнести к симметричному колебанию $\delta_s(\text{OClO})$, а более интенсивную, широкую и несимметричную полосу поглощения около 564 см^{-1} — к $\delta_{as}(\text{OClO})$. В спектре тетраперхлоратобериллат-иона (²) частота несимметричной полосы поглощения равна $\sim 603 \text{ см}^{-1}$. Отнесение деформационных частот перхлорато-группы в настоящей работе соответствует отнесению $\delta_s(\text{OSO}) = 617 \text{ см}^{-1} > \delta_{as}(\text{OSO}) = 562, 572 \text{ см}^{-1}$ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ (⁶), но не согласуется с интерпретацией (⁷) данного участка спектра для метилсульфат-иона $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ($\delta_s(\text{OSO}) = 559 \text{ см}^{-1} < \delta_{as}(\text{OSO}) = 615 \text{ см}^{-1}$).

Полосы поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{OBeO})$ и $\delta(\text{BeOCl})$ аниона $\text{Be}(\text{ClO}_4)_4^{2-}$ находятся в области $\leq 350 \text{ см}^{-1}$. Ниже 400 см^{-1} зафиксированы малоинтенсивная и относительно узкая полоса поглощения с частотой 332 см^{-1} и часть более интенсивной и широкой полосы с максимумом приблизительно около 232 см^{-1} . Первая из них, возможно, отно-

сится к деформационному колебанию $\delta_{as}(\text{OBeO})$, соответствующему колебанию ν_4 гипотетического изолированного тетраэдра BeO_4 .

По данным ⁽⁴⁾ $\nu_4(\text{F}_2) = 386 \text{ см}^{-1}$ для BeF_4^{2-} ; частота аналогичного колебания для $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ $\delta_{as}(\text{OBeO})$ равна 325 см^{-1} ; в соответствии с ⁽⁶⁾ $\delta(\text{COS}) = 347 \text{ см}^{-1}$ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$; согласно ⁽⁷⁾ в спектре $\text{CH}_3\text{OCO}_3^-$ $\delta(\text{COS}) = 273 \text{ см}^{-1}$.

В заключение отметим, что, несмотря на некоторые различия, и.-к. спектры поглощения изоэлектронных анионов $\text{Be}(\text{ClO}_4)_4^{2-}$ и $\text{B}(\text{ClO}_4)_4^-$ ⁽²⁾ сходны, поэтому строение данных анионов должно быть аналогичным. В тетраперхлоратобериллат-ионе различия между удлинённой мостиковой связью $\text{Cl}-\text{O}$ и короткими концевыми связями $\text{Cl}-\text{O}$ меньше, чем в тетраперхлоратоборат-ионе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Г. Лемешева, В. Я. Росоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 9, 1877. ² В. Я. Росоловский, В. П. Бабаева, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 873 (1971). ³ P. A. Giguere, R. Sovaie, Canad. J. Chem., 40, 495 (1962). ⁴ В. А. Сипачев, А. И. Григорьев, Статья в сборн. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1971, стр. 123. ⁵ J. Radell, J. W. Connolly, A. J. Raymond, J. Am. Chem. Soc., 83, 3958 (1961). ⁶ N. Krischnamurthy, R. S. Katiyar, Indian J. Pure and Appl. Phys., 7, № 2, 97 (1969). ⁷ H. Siebert, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 289, 15 (1957). ⁸ J. D. Witt, R. H. Hammaker, Chem. Commun., № 11, 667 (1970). ⁹ V. Wannagat, R. Pfeiffenschneider, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 297, 151 (1958).