

СПЕКТАРОТ НА ВОДАТА КАЈ НЕКОИ СУЛФАТНИ И СЕЛЕНАТНИ СТИПСИ

THE SPECTRUM OF WATER IN SOME SULFATE AND SELENATE ALUMS

В. Петрушевски, Б. Шоптрајанов и Г. Јовановски

Хемиски факултет, Универзитет "Кирил и Методиј" - Скопје

ABSTRACT: The comparison of the spectra (infrared and Raman) of some sulfate and selenate alums shows unequivocally that the whole complex of bands in the OH stretching region is related only to vibrations of the water molecules and not those of the anion. If the bands at around 2900 and 2400 cm^{-1} are to be interpreted as a result of an Evans-type Fermi resonance, than it must be concluded that *combinations* (most probably of the $\delta(\text{HOH})$ mode and the rocking libration of water) are the ones interacting with the stretching vibrations of the water molecules participating in the formation of strong hydrogen bonds.

УВОД

Стипсите се соединенија со општа формула $M^I M^{III} (\text{RO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ каде M^I може да биде Na, K, Rb, Cs, CH_3NH_3 итн., M^{III} може да биде Al, Cr, Ga, Fe итн., а R е S или Se. Од кристалографските податоци [1,2] познато е дека стипсите кристализираат кубично, во просторната група $Ra3-T_h^6$ со четири формулни единици во елементарната ќелија. Во структурата на овие соединенија постојат два типа молекули вода. Молекулите вода означени како W_I се координирани на M^I и учествуваат во градење на водородни врски што се со умерена јачина ($\text{O}_w \cdots \text{O}$ растојанија $\approx 275\text{--}285$ pm), додека молекулите вода што се координирани на M^{III} учествуваат во образување на водородни врски од кои барем едната е силна ($\text{O}_w \cdots \text{O}$ растојанија од ≈ 260 pm).

Стипсите биле неколкупати испитувани со вибрациона спектроскопија [3-5], меѓутоа вниманието било свртено повеќе кон нискофреквентниот дел од спектарот. Областа на валентните вибрации на молекулите вода, и онаму каде што е дискутирана,

не изгледа задоволително интерпретирана. Поради тоа ние решивме уште еднаш да се зафатиме со испитувањето на вибрационите спектри на овие соединенија, обрнувајќи му внимание, пред сè, на спектарот на водата.

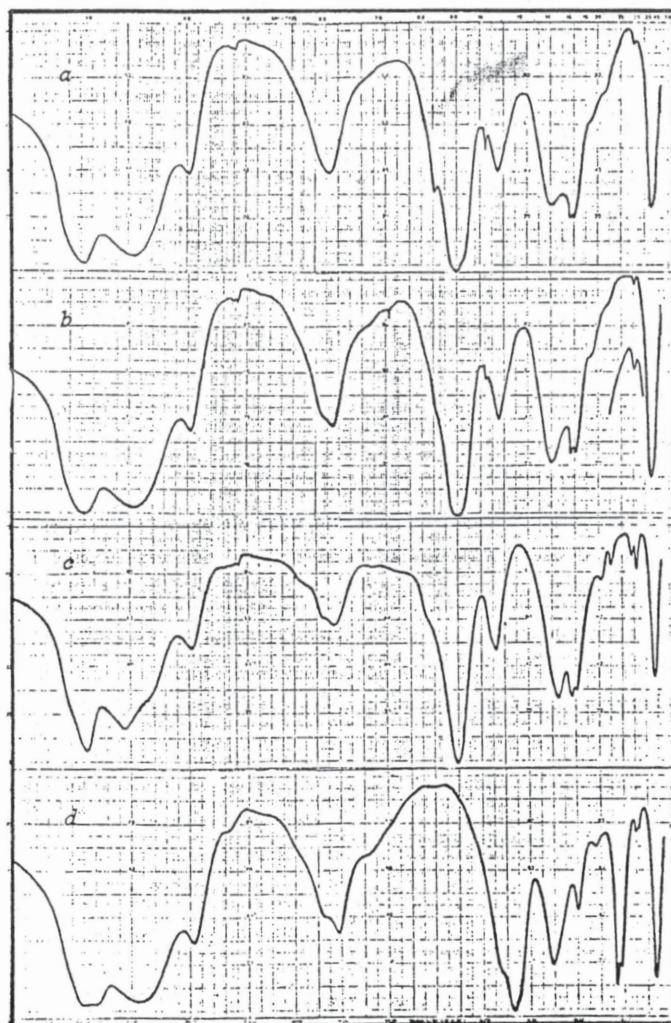
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Испитуваните соединенија беа или трговски препарати прекри-стализирани од вода или, пак, беа синтетизирани според познати методи. Инфрацрвените спектри беа снимени на спектрофотометарот Perkin-Elmer 580 по методата на пресувани таблети во KBr. Раманските спектри беа снимени на ласерскиот рамански спектрофотометар JEOL JRS-S1B. За екситација беше користена зелената (514,5 nm) линија од Ar⁺ ласерот (производство на Coherent Radiation).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Во областа на валентните вибрации на водата, во инфрацрвените спектри на стипсите (Сл. 1) веднаш се забележува постоењето на поголем број ленти. Самиот број и не е неочекуван ако се има предвид постоењето, во структурата на стипсите, на два типа молекули вода кои, поради тоа што лежат на позиции со симетрија C_1 , учествуваат во образување на четири различни водородни врски. Така, дури и во отсуство на резонантно разделување, во валентната OH област би се очекувала појава на четири ленти што би биле резултат на валентните вибрации на двата типа молекули вода. Она што изненадува, меѓутоа, е фреквенцијата на овие ленти, особено онаа на лентите на ≈ 2500 и ≈ 1700 cm^{-1} . Поради тоа што водородните врски образувани од страна на молекулите W_I се послаби од оние на другиот тип молекули вода (обично означувани со W_{II}), би се очекувало лентите над 3000 cm^{-1} да припаѓаат на вибрации на молекулите вода W_I , а лентите

под оваа фреквенција на оние од молекулите W_{II} . Попрециз-
ната асигнација на овие последни ленти (нивните фреквен-

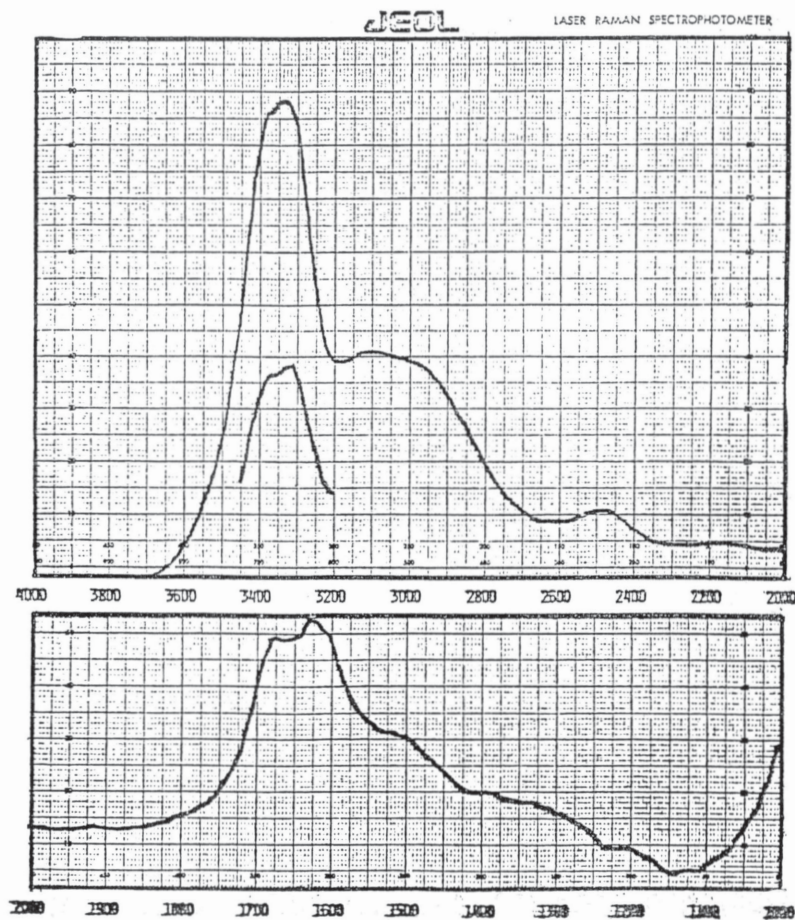


Сл. 1. Инфрацрвени спектри на $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (a),
 $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (b), $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (c) и $CsAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (d)

ции се блиски до 2900, 2500 и 1700 cm^{-1}), меѓутоа, е доста проблематична. Нивното едноставно корелирање со вибрациите на одделните ОН групи (како што, на пример, за првите две ленти, постапиле Петров и соработниците [3]) не изгледа прифатливо од повеќе причини од кои најважна е незначителната измена на фреквенцијата во спектрите на цела низа соединенија кај кои, меѓутоа, должината на водородните врски варира од 255 до 263 pm за најкусата Н-врска на која, инаку, била припишана [3] лентата на $\approx 2500 \text{ cm}^{-1}$. Други автори, пак, оваа последна лента ја објаснуваат како комбинација на деформационата НОН вибрација и либрацијата на околу 930 cm^{-1} , не водејќи сметка дека, поради правилата за избор на факторната група, комбинацијата на инфрацрвено активни вибрации е инфрацрвено неактивна. Да спомнеме, во овој контекст, дека слични ленти постојат и во раманските спектри (Сл. 2) на стипсите и покрај инаквите правила за избор во овој случај.

Од друга страна, трите наброени ленти (повеќе или помалку изразени ленти на слични фреквенции постојат во спектрите не само на стипсите, туку и на голем број други кристалохидрати во чија структура постојат молекули вода што образуваат водородни врски со слична јачина) многу потсеќаваат на лентите од т.н. А, В, С-трио што се јавува кај системи каде што ОН групи (а не молекули вода) учествуваат во образување на силни водородни врски. Ова укажува на можноста потеклото на лентите во сите случаи да биде исто [6]. Во ваков случај, меѓутоа, вообичаеното [7] објаснение (според кое лентите од триото се толкуваат како резултат на фермијевска резонанција од евансовски тип помеѓу широката валентна ХН вибрација и овертоновите на деформационите ХН вибрации во и надвор од рамнината соодветно) не може да се примени во својата оригинална форма. Фреквенциите на деформационите НОН вибрации, имено, се *превисоки*, а дури и највисокофреkwентните либрации лежат *прениско* за нивните овертонови (кои,

и инаку, се инфрацрвено неактивни) да го дадат апсорпциониот минимум на $\approx 2550 \text{ cm}^{-1}$. Постои, меѓутоа, доста добра корелација меѓу фреквенцијата на спомнатиот апсорпционен минимум на горната фреквенција од една страна и збирот на



Сл. 2. Рамански спектар на $\text{RbAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

фреквенциите на деформационата НОН вибрација ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) и либрацијата на околу 930 cm^{-1} , од друга. Ова сугерира дека лентите *A* и *B* кај кристалохидратите би можело, евентуално, да се интерпретираат како резултат на фермиевска резонанција меѓу синфазната валентна вибрација на молекулите W_{II} и комбинацијата $\delta(\text{НОН}) + \nu_L(\text{H}_2\text{O})$ при што, во согласност со правилата за избор на факторната група, оваа комбинација не може да биде резултат *само* на инфрацрвено активни компоненти. При ваквата интерпретација прашањето за потеклото на превојот на околу 1700 cm^{-1} останува сеуште отворено. Се очекува дека понатамошното испитување на вибрационите спектри на поголем број хидрати и деутерати со силни водородни врски во нивната структура, со споредување на спектрите снимени на собна и на ниска температура ќе може да даде одговор на ова и на многу други прашања што тука не беа спомнати (на прво место она за мултиплетната структура на лентите и во деформационата НОН област), дотолку повеќе што за потеклото на мултиплетната структура и на лентите во валентната ХН област постојат [8] објасненија што се разликуваат од погоре спомнатото.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. T. Cromer, M. I. Kay, A. C. Larson, *Acta Crystallogr.* 21, 383 (1966).
2. A. C. Larson, D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* 22, 793 (1967).
3. К. И. Петров, Н. К. Большакова, В. В. Кравченко, Л. Д. Исхакова, *Ж. Неорг. Хим.* 15, 2938 (1970).
4. J. A. Campbell, D. P. Ryan, L. M. Simpson, *Spectrochim. Acta* 26A, 2351 (1970).

5. N. Strupler, J. Guillermet, J. Hoffelt, F. Froment, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1830.
6. Б. Шоптрајанов, Г. Јовановски, К. Стојаноски, *6. Jugoslavansko posvetovanje iz splošne in uporabne spektroskopije. Povzetki IR 7*, Bled, 1976.
7. M. F. Claydon, N. Sheppard, *Chem. Commun.* 1969, 1431.
8. G. L. Hofacker, Y. Marechal, M. A. Ratner во P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond*, North-Holland, Amsterdam, 1976.