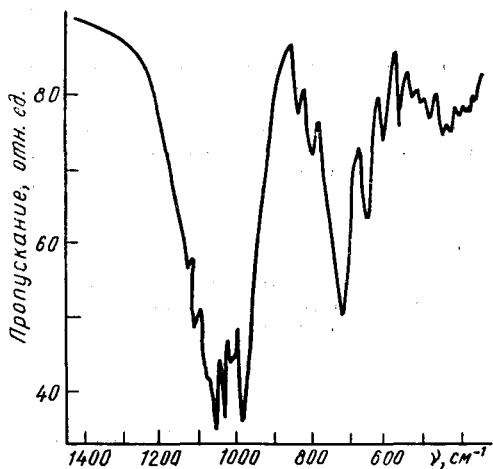


## ИК-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОРТОФОСФАТА ТИТАНАТА КАЛИЯ

М. К. Родионов, Н. П. Евтушенко, И. С. Рез

Кристаллы ортофосфата титаната калия состава  $\text{K}_2\text{TiOPO}_4$  (КТР) обладают высокой оптической нелинейностью, лучевой стойкостью, хорошей прозрачностью и малой критичностью к условиям синхронизма [1]. Однако эти свойства изучены недостаточно. Для получения более подробных характеристик этого перспективного для квантовой электроники соединения были исследованы его ИК-спектры поглощения. По рентгеноструктурным данным [2], соединение  $\text{K}_2\text{TiOPO}_4$  относится к пространственной группе  $C_{2v}^0$  и содержит 8 формульных единиц в элементарной ячейке. В этом случае частные положения  $\text{PO}_4$ -групп определяются самой низкой симметрией  $C_1$ , что приводит к оптической активности всех  $(3N-6)=9$  колебаний тетраэдра  $\text{PO}_4$  ( $A_1+E+2F$ ).

ИК-спектр поглощения  $\text{K}_2\text{TiOPO}_4$  (таблетка с бромидом калия, 0,08 вес. %).



Спектры снимали на спектрофотометре «Спекорд ИР-75» в области 4000—350  $\text{cm}^{-1}$ . Исследовали таблетированные с бромидом калия образцы монокристалла  $\text{K}_2\text{TiOPO}_4$ , выращенного методом из раствора в расплаве. Полученный спектр содержит около 25 полос колебаний молекулярной  $\text{PO}_4$ -группы и оксохромофора  $[\text{TiO}_6]$  в области 1200—350  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок). На основании теоретико-группового анализа проведено отнесение полос к фрагментарным группировкам  $[\text{PO}_4]$  и  $[\text{TiO}_6]$ . Результаты анализа представлены в табл. 1, 2.

Отнесение полос спектра к оксохромофору титана сделано в предположении его сильного искажения. Согласно структурным данным [2], монокристаллы исследуемого состава имеют 6 атомов кислорода на расстояниях 1,718; 1,900—2,161 и 1,738; 1,966—2,101 Å от центрального атома. Наши спектральные данные также подтверждают искажение октаэдрической симметрии  $[\text{TiO}_6]$ -группировки. Характерные для этой симметрии оптически активные колебания  $F_{1u}$ -типа, которые проявляются в метатитанате бария [3] в области 490—545  $\text{cm}^{-1}$  (валентное колебание связи  $\text{Ti}-\text{O}$ ) и 340—400  $\text{cm}^{-1}$  (деформационное колебание мостика  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ ), в спектре исследуемого хромофора не обнаружены. Учитывая экспериментальные данные, а также возможность понижения октаэдрической симметрии метатитанатов двухвалентных металлов при тетрагональном, орторомбическом и ромбодиэдрическом искажениях соответственно до симметрии  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$  [3] можно предположить, что в поле ромбической сингонии [2] исследуемого кристалла для  $[\text{TiO}_6]$ -группировки наиболее вероятна симметрия  $C_{2v}$ . В таблице показано отнесение полос этой группировки. При их классификации по формам колебаний учитывали расчетные и экспериментальные данные [4, 5] колебательных спектров рутила  $\text{TiO}_2$ , имеющего пространственную группу  $D_{4h}^{14}$ . Четыре полосы в области 635—665  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к смешанным колебаниям деформаций фосфатной группы и связей  $\text{Ti}-\text{O}$  на основании расчетных данных [6] нормальных колебаний ортофосфата иттрия. Слабые полосы и плечи коррелируют с оп-

Таблица 1  
Корреляция частот группы  $[\text{PO}_4]$  ИК-спектра  $\text{KTiOPO}_4$

$T_d$ -симметрия			$D_{4h}$ -симметрия		$C_1$ -симметрия	
Частота, $\text{см}^{-1}$ [7, 12]	Тип колебания	Форма колебания	Частота, $\text{см}^{-1}$ [6]	Тип колебания	Частота, $\text{см}^{-1}$	Форма колебания
1022; 1080	$F_2$	Валентное асимметричное связи $\text{P}-\text{O}$	1057 1059 997	$B_{1g}$ $A_{2u}$ $E_u$	1120; 1100 1050; 1025 1010; 995	Валентное асимметричное связей $\text{P}-\text{O}$
970	$A_1$	Валентное симметричное связи $\text{P}-\text{O}$	998	$A_{1g}$	978	Валентное симметричное связей $\text{P}-\text{O}$
500; 562	$F_2$	Деформационное асимметричное мостики $\text{O}-\text{P}-\text{O}$	667 637 580	$B_{1g}+\text{MO}$ $A_{2u}+\text{MO}$ $E_g+\text{MO}$	635 640 555 545 523 505 $E_u+\text{MO}$	Смешанные деформации группы $[\text{PO}_4]$ и связи $\text{Ti}-\text{O}$
360; 450	$E$	Деформационное симметричное мостики $\text{O}-\text{P}-\text{O}$	485 332	$A_{1g}+\text{MO}$ $B_{2g}$	465 355	То же Деформации группы $[\text{PO}_4]$

Таблица 2  
Корреляция частот группировки  $[\text{TiO}_6]$  ИК-спектра  $\text{KTiOPO}_4$

$D_{4h}$ -симметрия*			$C_{2v}$ -симметрия		
Частота, $\text{см}^{-1}$	Тип колебания	Форма колебания	Частота, $\text{см}^{-1}$	Тип колебания	Форма колебания
870	$B_{2g}$	Валентное связи $\text{Ti}-\text{O}$	820	$A_2$	Валентное связи $\text{Ti}-\text{O}$
700	$E_u$	То же	785 725 705	— $B_1, B_2$ $B_1, B_2$	То же » Валентное цепочки $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$
—	—	—	635	$A_1$	Смешанные деформации группы $[\text{PO}_4]$ и связей $\text{Ti}-\text{O}$
611	$A_{1g}$	Деформации мостики $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$	600	$A_1$	То же
585	$A_{2u}$	То же	465	$A_1$	»
452	$A_{2u}$	»	430	$A_1$	Деформации мостики $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$
400	$A_{2u}$	Деформации мостики $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$	402	$B_1, B_2$	То же
375	$E_u$	То же	400	$B_1, B_2$	»
340	$E_u$	»	385 375	$B_1, B_2$ $B_1, B_2$	»

\* Данные для рутила  $\text{TiO}_2$  по [4, 5].

тически неактивными колебаниями ( $g$ -типа). Интенсивную полосу  $705 \text{ см}^{-1}$  относим к колебанию цепочки  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ . Таким образом, для принятой симметрии оксохромофора титана в ИК-спектре зафиксированы все 12 нормальных колебаний октаэдра ( $A_{1g}+E_{1g}+2F_{1u}+F_{2g}$ ) вследствие снятия вырождения и оптической активности всех колебаний при переходе от  $O_h$  к  $C_{2v}$ .

Интерпретация спектра молекулярной  $[\text{PO}_4]$ -группы проведена на основании расчетных [6, 7] и экспериментальных [8—11] данных изучения колебательных спектров ортофосфатов редкоземельных элементов

(РЗЭ). Для них при переходе от лантана к гадолинию зафиксированы [8, 11] неразрешенные спектры сложной структуры монацитового типа ( $\text{CePO}_4$ , пр. гр.  $C_2h^5$ , локальная симметрия  $\text{PO}_4$ -группы  $C_1$ ), а от тербия к лютению — 4 интенсивные полосы  $\nu$ -типа [4], типичные для природного ксенотима ( $\text{YPO}_4$ , пр. гр.  $D_{4h}^{19}$ , локальная симметрия  $\text{PO}_4$ -группы  $D_{2d}$ ). Отличие спектров РЗЭ и исследуемого соединения по количеству, положению и соотношению интенсивностей полос, а также известные структурные данные являются основанием для принятой нами локальной симметрии  $C_1$  молекулярной  $\text{PO}_4$ -группы. Отнесение всех оптически активных колебаний ( $A$ -типа) этой группы по формам сделано на основании проведенной корреляции полученных и известных спектральных данных свободного  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона симметрии  $T_d$  [12] и искаженного до  $D_{2d}$  кристаллическим полем ортофосфата иттрия (пр. гр.  $D_{4h}^{19}$  с центром инверсии). [6]. Результаты представлены в таблице. К валентным асимметричным колебаниям фосфатной группы отнесены три интенсивных дублета 1120, 1100, 1050, 1025 и 1010, 995  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивная полоса 978  $\text{cm}^{-1}$  отнесена к валентному симметричному колебанию связи Р—О. Деформационные колебания фосфатной группы в области 635—350  $\text{cm}^{-1}$  преимущественно смешаны с колебаниями связей  $\text{Ti}—\text{O}$ .

Дублетное строение полос  $[\text{PO}_4]$ -группы может быть объяснено давыдовским расщеплением из-за упаковки нескольких молекулярных единиц ( $z=8$ ) в элементарной ячейке кристалла.

Для описания электрооптических параметров фосфатных кристаллов, многие из которых обладают сегнетоэлектрическими свойствами, необходима также информация о наличии водородных связей (Н-связей), играющих существенную роль при сегнетоэлектрических фазовых переходах [13]. В связи с этим было исследовано наличие или отсутствие кристаллизационной и сорбированной воды, а также кислых фосфатных групп в образцах соединения  $\text{KTiOPO}_4$ . Спектры образцов, прокаленных в течение 6 ч при температуре 200°, теряли интенсивные полосы сорбированной воды (валентное колебание  $\text{OH}$ -групп при 3450  $\text{cm}^{-1}$ , деформационное — при 1640  $\text{cm}^{-1}$ ). Однако слабая единичная полоса в этой области спектра была зафиксирована и после прокаливания образца, что можно объяснить наличием не более одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу соединения. Не обнаружено в спектрах полос поглощения в области колебаний кислых фосфатных групп РОН: 2900—2300 и 1200—1400  $\text{cm}^{-1}$  [14].

Таким образом, нами впервые изучен ИК-спектр нового фосфатного соединения четырехвалентного титана состава  $\text{KTiOPO}_4$ . Проведен теоретико-групповой анализ тетраэдрической  $[\text{PO}_4]$ -группировки в приближении позиционной симметрии  $C_1$  и октаэдрической  $[\text{TiO}_6]$ -группировки локальной симметрии  $C_{2v}$ . Сделано отнесение полос по формам и типам колебаний. Дублетное строение полос фосфатной группы классифицируется как давыдовское расщепление и может свидетельствовать о значительном ковалентном вкладе в связи катион — анион. Интенсивная полоса 705  $\text{cm}^{-1}$  отнесена к цепочке  $—\text{Ti}—\text{O}—\text{Ti}—\text{O}—$ , которая, вероятно, совпадает с направлением полярной оси кристалла. Исследовано наличие кристаллизационной воды в этом соединении.

1. Zumstein F. G. News, evaluators of new crystals KTP. Report efficient doubling of Nd: XAG frequency.— Lasers Focus, 1978, 14, N 7, p. 18—20.
2. Tordman J., Masse R., Guitel J. C. Structure cristalline du monophosphate  $\text{KTiPO}_5$ .— Z. Kristallogr., 1974, 139, N 1/2, S. 103—115.
3. Last J. T. Infrared absorption studies on barium titanate and related materials.— Phys. Rev., 1957, N 6, p. 1740—1750.
4. Юрченко Э. Н., Кустов Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений.— Новосибирск : Наука, 1981.— 140 с.
5. Миргородский А. П., Игнатьев И. С., Лазарев А. Н. Оптические колебания, силовое поле и динамические заряды кристалла тетрагональной модификации двуокиси кремния.— Физика твердого тела, 1974, 16, № 9, с. 2589—2604.

6. Лазарев А. Н., Маженов Н. А., Миргородский А. П. Оптические колебания кристалла  $\text{YPO}_4$  и его аналогов, резонансные расщепления колебаний сложных анионов.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, 14, № 11, с. 2107—2118.
7. Ambruster A. Infrared reflection studies on the phosphates arsenates and vanadates of lutetium and ittrium.— J. Phys. Chem. Solids, 1976, 37, N 3, p. 321—327.
8. Тенишев А. Т., Павлюкевич Т. М., Лазарев А. Н. Инфракрасные спектры и строение фосфатов и сульфатов РЗЭ.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 10, с. 1771—1781.
9. ИК- и КР-спектры безводных ортофосфатов  $\text{Tb-Lu/E}$ . Н. Юрченко, Е. Б. Бургина, В. И. Бугаков и др.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, 14, № 11, с. 2038—2040.
10. Колебательные спектры оксофосфатов РЗЭ/В. П. Орловский, А. Н. Цивадзе, Ю. Я. Харитонов и др.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, 15, № 6, с. 975—979.
11. Инфракрасные спектры фосфатов гадолиния/ Е. И. Петров, И. В. Тананаев, В. Г. Первых, С. М. Петушкиова.— Журн. неорган. химии, 1967, 12, № 10, с. 2645—2650.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 410 с.
13. Ratajczak H., Baran J. Infrared and raman polarized spectra of monoclinic  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  crystal.— J. Raman Spectrosc., 1978, 7, N 1, p. 54—60.
14. Колебательные спектры тригидратов двузамещенных фосфатов магния и марганца/ В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, Е. Д. Дзюба, Т. И. Баранникова.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, 15, № 6, с. 957—962.

Киевский  
политехнический институт

Поступила  
30 марта 1982 г.

УДК 546.56:541.486:543.42.062

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С 1-АМИНО-8-НАФТОЛ-2,4-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ В ВОДЕ И ВОДНО-ДИОКСАНОВОЙ СРЕДЕ

И. И. Сейфуллина, Л. С. Скороход, Т. Е. Мазепа

Комплексообразование Cu (II) с сульфокислотами нафталина наиболее широко представлено для различных нитрозопроизводных [1—3]. Наименее изучены аминопроизводные [4, 5].

В настоящей работе спектрофотометрически исследовано комплексообразование меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой в воде и водно-диоксановой среде. Выбор среды обусловлен тем, что исследования, описанные в [1—5], проведены в аналогичных условиях. В работе использовали нитрат меди (II) высокой чистоты с содержанием отдельных примесей не более  $1 \cdot 10^{-5} \%$  и 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоту марки «х. ч.». Водный раствор лиганда окрашен. Поэтому оптическую плотность растворов измеряли в видимой области (390—800 нм) на спектрофотометре СФ-18 в кюветах толщиной 10 мм со специальными кварцевыми окошками при температуре  $18 \pm 0,5^\circ$ , спустя 30 мин (время наступления равновесного состояния).

Исследование комплексообразования меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой проводили при концентрации меди  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л, область концентрации лиганда составляла  $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. pH растворов создавали азотной кислотой и гидроксидом калия и контролировали при помощи pH-метра pH-121 со стеклянным электродом. Постоянство ионной силы ( $I=1,0$  и  $0,1$ ) в каждой серии опытов поддерживали нитратом калия.

Исследование комплексообразования в смешанном растворителе проводили в водно-диоксановой среде с 75 %-ным содержанием последнего. Предварительно было проверено соблюдение основного закона светопоглощения; найдены длина волны и оптимальные pH, соответствующие максимуму поглощения растворов. При двух ионных силах ( $I=0,1$  и  $I=1,0$ ) и длине волны, соответствующей максимальному поглощению растворов, и оптимальных pH измерена оптическая плотность раствора лиганда в зависимости от его концентрации и смеси