

KPO₃-MoO₃ 熔盐体系的拉曼光谱^①

方建慧 唐 贇 陆文聪 阎立诚 陈念贻
(上海大学化学化工学院, 上海 201800)

李 郁 王继扬
(上海大学理学院) (山东大学晶体材料研究所)

摘 要 对 KPO₃-MoO₃ 熔盐体系的拉曼光谱进行了分析和讨论, 并辅以红外光谱及 ³¹P 核磁共振分析。KPO₃-MoO₃ 熔盐体系拉曼光谱的主要贡献来自于 PO₄ 四面体基团和 MoO₆ 八面体基团。根据结构与拉曼光谱的关系, 推断 K(MoO₂)PO₄ 晶体的空间构型属 P_{6a2}空间群。

关键词 KPO₃ MoO₃ K(MoO₂)PO₄ 拉曼光谱 晶体结构

我们已经对 KPO₃-MoO₃ 熔盐体系的相图作了研究^[1], 结果表明该体系能形成稳定化合物 KPO₃·MoO₃。为了进一步探明 KPO₃·MoO₃ 的晶体结构, 我们用熔融结晶法制备了 KPO₃、MoO₃、KPO₃·MoO₃ 多晶, 对它们作了拉曼光谱、红外光谱及 ³¹P 核磁共振分析, 并对结果进行了分析和讨论。

1 实验和结果

KPO₃、MoO₃、KPO₃·MoO₃ 晶体的制备均采用熔融结晶法, 其中 KPO₃ 原料由 KH₂PO₄ 高温脱去结构水制得, KPO₃·MoO₃ 晶体的制备按化学摩尔计量比投料。熔融恒温 3 h, 用 DWT-702 精密温度控制仪控制温度, 用 UJ-26 型低电势直流电位差计及 Pt-PtRh 热电偶测量温度, 按 5 °C/d 的降温速度生长晶体(在结晶点附近)。

拉曼光谱分析用 Ramalog 型激光拉曼光谱仪, 带有 Spex1403 双单色器, 激发激光波长 514.5 nm, 功率 400 mW, 测量分辨率 4 cm⁻¹。

KPO₃、MoO₃、KPO₃·MoO₃ 晶体的拉曼光谱如图 1 所示, 拉曼位移数据列于附表。

红外光谱分析用美国 PE 1610 型 FTIR 光谱仪, 采用 KBr 压片, 测量分辨率 2 cm⁻¹。

KPO₃、MoO₃、KPO₃·MoO₃ 晶体的红外吸收光谱如图 2 所示。

³¹P 核磁共振分析采用 BRUKER AC100SC 型核磁共振仪, 带有四核联用探头, 以 H₃PO₄ 85% / D₂O 溶液为外标。

附表 KPO₃·MoO₃ 熔盐体系中三种晶体的拉曼位移(cm⁻¹)

KPO ₃		MoO ₃		KPO ₃ ·MoO ₃	
126(w)	604(w)	116(vs)	378(w)	106(w)	430(w)
156(w)	686(vs)	130(vs)	470(w)	126(m)	484(w)
214(w)	918(w)	158(vs)	666(m)	160(m)	576(w)
280(m)	958(w)	198(w)	820(s)	230(m)	646(w)
290(m)	1156(s)	216(w)	996(vs)	266(m)	916(s)
382(w)	1260(w)	246(w)		300(vs)	956(s)
398(vs)	1272(w)	284(s)		330(w)	994(m)
504(w)		338(m)		340(w)	1038(m)
556(w)		366(w)		400(m)	1102(vs)

KPO₃ 和 KPO₃·MoO₃ 晶体的 ³¹P 核磁共振谱图如图 3 所示。

2 分析和讨论

KPO₃ 晶体结构是由 PO₄ 四面体基团连接成链或环, 组成多种层状结构或笼状立体构型, 其中(KPO₃)₆ 是最常见的构型, 即 PO₄ 四面体基团靠共用顶点连接组成六元环层状结

① 山东大学晶体材料研究所国家重点实验室资助
方建慧, 男, 30岁, 讲师, 硕士

构, K^+ 填入骨架的空隙中^[2]。

孤立(游离)分子的 PO_4 四面体基团(Td 点群)所具有四个简正振动模式均是拉曼活性的, 只有 ν_3 和 ν_4 是红外活性的, 其振动频率 $\nu_1(A)$ 即对称 $\nu_s(P-O) = 938\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(E)$ 即对称 $\delta_d(O-P-O) = 420\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(F_2)$ 即反对称 $\nu_{as}(P-O) = 1017\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(F_2)$ 即反对称

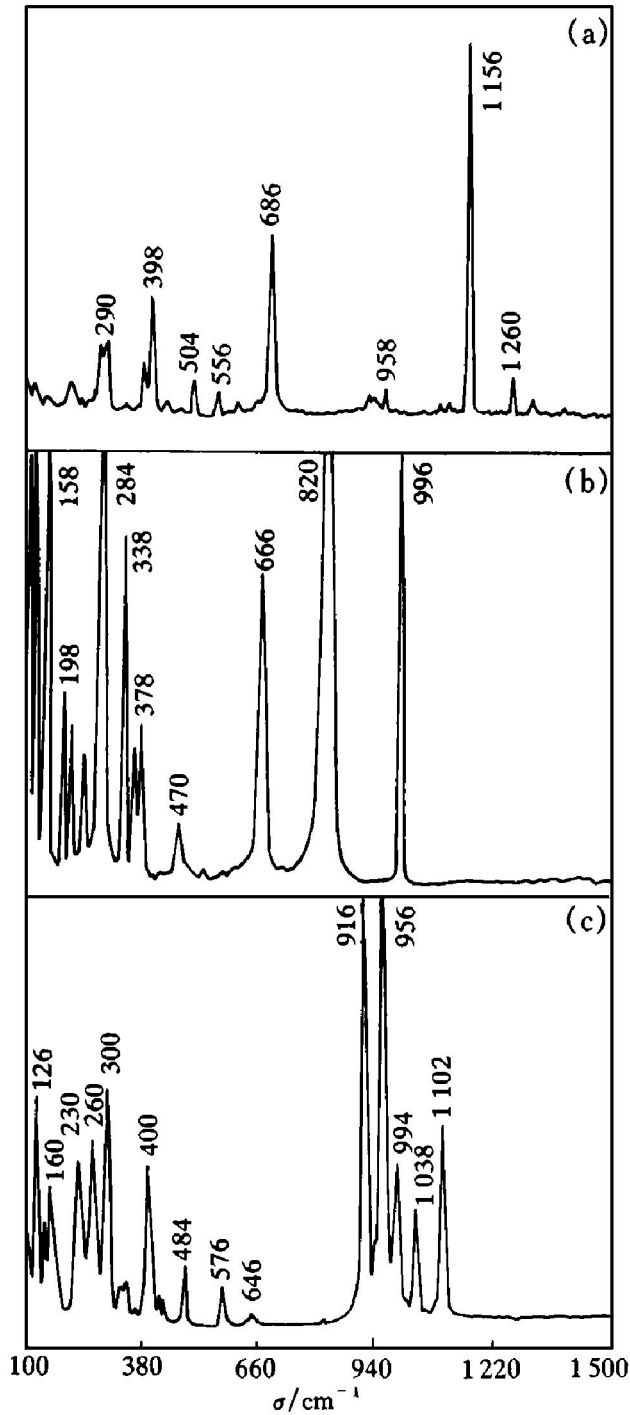


图1 三种晶体的拉曼光谱图

(a) $-KPO_3$; (b) $-MoO_3$; (c) $-KPO_3 \cdot MoO_3$

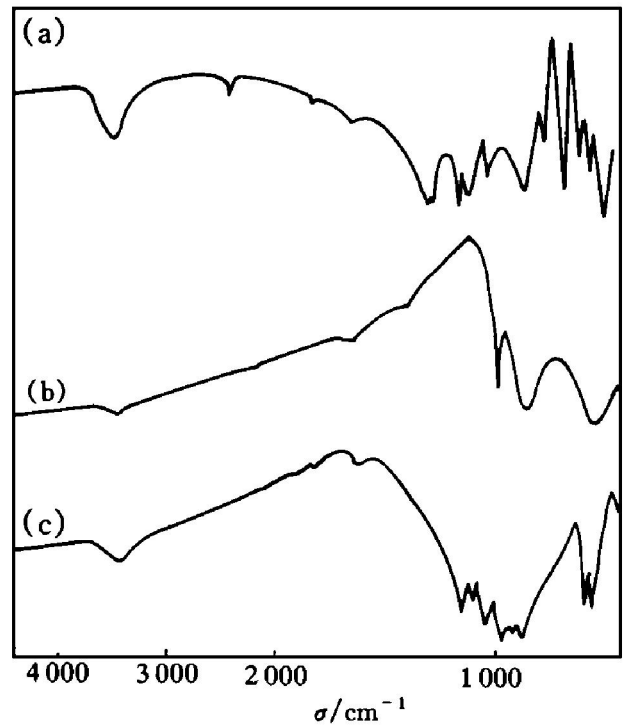


图2 三种晶体的红外光谱图

(a) $-KPO_3$; (b) $-MoO_3$; (c) $-KPO_3 \cdot MoO_3$

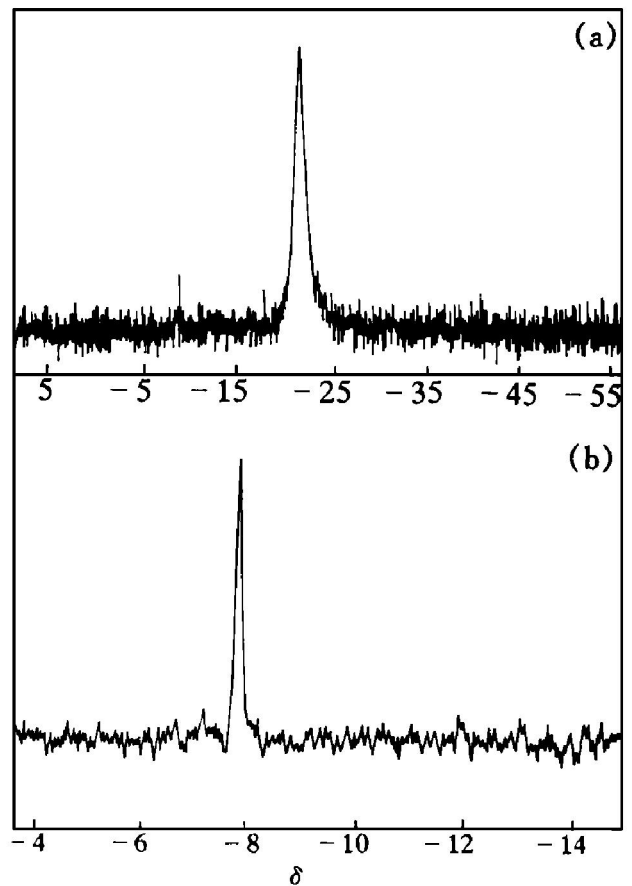


图3 ^{31}P 核磁共振谱图

(a) $-KPO_3$; (b) $-KPO_3 \cdot MoO_3$

$$\delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O}) = 567 \text{ cm}^{-1[3]}。$$

实验测得 KPO_3 晶体的拉曼光谱如图 1(a) 所示, PO_4 四面体基团(T_d)的振动频率为 $\nu_1(\text{A}) = 958 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{E}) = 398 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{F}_2) = 1156 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{F}_2) = 686 \text{ cm}^{-1}$ 。

实验测得 KPO_3 晶体的红外光谱如图 2(a) 所示, 结果得到 PO_4 四面体基团的 $\nu_3(\text{F}_2) = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{F}_2) = 679 \text{ cm}^{-1}$, 与拉曼光谱数据相吻合。

由实验结果可以看到, 由于 KPO_3 晶体中 PO_4 基团受到周围环境的影响, 包括晶胞内诸分子间的相互作用以及分子之间的振动与分子内部的振动之间的相互作用, 拉曼位移稍有变化, 其中 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动频率增大, 对称伸缩振动强度减弱。

MoO_3 晶体结构是由 MoO_6 正八面体基团靠共用顶点联结起来的多种层状结构或立体网络构型。

孤立 MoO_6 正八面体(O_h) 具有六个简正振动模式, 按照红外以及拉曼光谱的选律, 其中 $\nu_1(\text{A}_{1g})$ 、 $\nu_2(\text{E}_g)$ 、 $\nu_3(\text{F}_{2g})$ 振动是拉曼活性的, 只有 $\nu_3(\text{F}_{1u})$ 和 $\nu_4(\text{F}_{1u})$ 是红外活性的, 而 $\nu_6(\text{F}_{2u})$ 振动既无红外活性也无拉曼活性^[4]。

实验测得 MoO_3 晶体的拉曼光谱如图 1(b) 所示, 其拉曼位移数据列于附表中, 结果与文献报导相一致^[5, 6]。其特征振动频率: $\nu(\text{Mo}-\text{O}) = 996 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}) = 820 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}) = 666 \text{ cm}^{-1}$ 。

另外, 由于晶体中分子间的作用力, $\nu_6(\text{F}_{2u})$ 振动也变为拉曼活性。我们把 338、378、470 cm^{-1} 等谱峰归为其 $\delta(\text{Mo}-\text{O})$ 振动模; 同时, 由于晶格振动外模在低频区的谱峰较为丰富, 在 200 cm^{-1} 附近的谱峰属 $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 特征峰。

实验测得 MoO_3 晶体的红外光谱如图 2(b) 所示, 结果显示: $\nu(\text{Mo}-\text{O}) = 994 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}) = 820 \text{ cm}^{-1}$, 与拉曼谱位移数据相对应。

为了确定 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体中 $\text{P}-\text{O}$ 基团

的构型, 对 KPO_3 和 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体作了 ^{31}P 核磁共振对比分析, 谱图如图 3 所示。分析显示二者均为单峰, 但位移不同, KPO_3 晶体的 ^{31}P 化学位移为 -22.2, 与 Crutchfield M M 等测得四元环状结构的 NaPO_3 的 $\delta = -23$ 及 Grimmer A R 等测得 KPO_3 的 $\delta = -22$ 相一致^[7, 8]。而 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体的 ^{31}P 化学位移为 -7.8, 说明两种晶体中 $\text{P}-\text{O}$ 基团的 PO_4 四面体结构的类型不同, 按 Grimmer A R 等的划分, $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体中的 PO_4 基团属相互不连接的终端基。

另外, MoO_6 具有稳定的八面体构型, 所以, $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体结构中 PO_4 四面体和 MoO_6 八面体基团的形式不会发生变化。由于 PO_4 和 MoO_6 都是高配位的稳定基团, 所以 K^+ 对基团的影响也较小。

由实验测得的 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体的拉曼光谱(图 1(c)) 可以看到: 光谱中较强带主要来自 PO_4 基团和 MoO_6 基团的贡献, 其中 PO_4 基团的 $\nu(\text{P}-\text{O}) = 958 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_s(\text{O}-\text{P}-\text{O}) = 400 \text{ cm}^{-1}$, 频率基本没有变化。而反对称的伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$ 由 1156 cm^{-1} 分裂为 1102 cm^{-1} 和 1038 cm^{-1} 且反对称的变形振动 $\delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ 由 684 cm^{-1} 变为 576 cm^{-1} , 频率降低, 说明 PO_4 基团中的 $\text{P}-\text{O}$ 键产生差异, 靠公共 O 原子与 MoO_6 基团连接的 $\text{P}-\text{O}$ 键由于受到 $\text{Mo}-\text{O}$ 键的作用而减弱。 MoO_6 基团的 $\nu(\text{Mo}-\text{O}) = 994 \text{ cm}^{-1}$, 频率基本没有变化, 而 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 和 $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 峰基本消失。另外, $\delta(\text{Mo}-\text{O})$ 和 $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 特征峰亦明显减弱; 同时, 在 916 cm^{-1} 处出现新峰, 可归为形成的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{P}$ 键的特征峰。

结合 ^{31}P NMR 结果可认为, $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体结构中的 MoO_6 八面体基团靠平面四个 O 原子(共用)与 PO_4 四面体基团络合成 $\dots(\text{MoO}_6)-(\text{PO}_4)-(\text{MoO}_6)-(\text{PO}_4)\dots$ 交替连接的链, 而另外两个 O 原子将与其他 MoO_6 基团连接而成 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 晶体的三维空间网络结构, K^+ 填入结构空隙中与 O^{2-} 成配位。

因此, $KPO_3 \cdot MoO_3$ 晶体的化学式可以写成 $K(MoO_2)PO_4$, 按其晶格排布形式, 空间结构属空间群 P_{ba2} , 与 $K(TiO_2)PO_4$ 空间结构相类似^[9]。

3 结论

(1) KPO_3-MoO_3 熔盐体系拉曼光谱的主要贡献来自两个稳定配位的 PO_4 四面体基团和 MoO_6 八面体基团。

(2) $K(MoO_2)PO_4$ 晶体中, 由于 MoO_6 基团和 PO_4 基团的相互作用, 基团的构型发生了一定的畸变, 拉曼谱位移及选律也产生了一些变化。

(3) $K(MoO_2)PO_4$ 晶体的空间结构, 根据光谱分析推断可能为 P_{ba2} 空间群。

参考文献

- 1 方建慧等. 见: 第八届全国相图学术会议论文集. 西安: 西北大学, 1995: 115.
- 2 Majling J, Hanic F. In: Grayson M, Griffith E J eds, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 10. New York: Wiley Press, 1967: 341- 502.
- 3 Steger E, Herzog K. Z Anorg Allg Chem, 1964, 331: 169.
- 4 Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1980: 155.
- 5 Zigg D S *et al.* J Phys Chem, 1980, 84: 2900.
- 6 Knozinger H, Zeziorowski H. J Phys Chem, 1978, 82: 2003.
- 7 Crutchfield M M *et al.* In: Grayson M, Griffith E J eds, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5. New York: Wiley Press, 1967: 319- 321.
- 8 Grimmer A R, Haubenreisser U. Chem Phys Letters, 1983, 99: 487.
- 9 Tordjman I *et al.* Z Kristallog, 1974, 139: 103.

RAMAN SPECTRA OF KPO_3-MoO_3 MOLTEN SALTS SYSTEM

Fang Jianhui, Tang Yun, Lu Wencong, Yan Licheng, Chen Nianyi
Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 201800

Li Yu

Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 201800

Wang Jiyang

Institute of Crystal Materials, Shandong University

ABSTRACT The Raman spectra of KPO_3-MoO_3 molten salts binary system was studied with supplementary IR and ^{31}P NMR data. The results showed that the PO_4 tetrahedrons and MoO_6 octahedrons play important roles in Raman spectra of KPO_3-MoO_3 molten salts system. The space group of $K(MoO_2)PO_4$ crystal is inferred to be P_{ba2} according to the relationship of crystal structure and Raman spectra.

Key words KPO_3 MoO_3 $K(MoO_2)PO_4$ Raman spectra crystal structure

(编辑 李 军)