

## 氟氢化钾固-固相变的变温红外光谱测定

武克忠<sup>\*1</sup> 左萍<sup>1</sup> 张建玲<sup>2</sup> 刘晓地<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

(<sup>2</sup> 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 氟氢化钾 固-固相变 变温红外光谱  
分类号: O621.21

氟氢化钾(KHF<sub>2</sub>)晶体随着温度的升高,在196℃发生可逆的固-固相变,晶型由低对称的四方晶系转变到高对称的立方晶系<sup>[1]</sup>。由于氟氢化钾的固-固相变焓高,可应用于热能的贮存<sup>[2]</sup>,它的高温相还可用做高电导率的离子导体<sup>[3]</sup>。氟氢化钾的应用强烈依赖于本身的晶体性,因此利用各种光谱、X-射线衍射、热分析等技术手段以及量子化学计算对其两种晶相结构的研究已日趋完善<sup>[4,5]</sup>。而对于其固-固相变在升温过程中的动态测定还未见报道,这是由于一般的实验手段难以对升温过程进行原位跟踪所致。变温红外光谱法具有简便、快速、实用等优点,因而成为研究相变的有力工具<sup>[6]</sup>。

本文采用变温红外光谱技术测定了氟氢化钾在不同温度下的红外光谱,发现当温度升高到固-固相变温度时,氟氢化钾的各个特征吸收峰的位置、强度及峰形均发生较大程度的变化,从而为验证氟氢化钾的固-固相变机理提供了依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂

氟氢化钾晶体,北京化学试剂公司,分析纯,纯度大于99.9%。实验前在80℃下真空干燥6小时,然后放入干燥器中冷却待用。

### 1.2 变温红外光谱及DSC测定

变温红外光谱的测定使用美国Perkin-Elmer公司带1700数据站的FT-IR型红外光谱仪,KBr压片,扫描范围:4000~450cm<sup>-1</sup>,分辨率:1cm<sup>-1</sup>,扫描次数:4。日本HITACHI公司E01-2A型红外变温控制器及垂直加热器,升温速率3℃·min<sup>-1</sup>。

差示扫描量热(DSC)的测定使用美国Perkin-Elmer公司带3700数据站的DSC-7型热分析仪,测试气氛为静态空气,密闭铝坩埚,升温速率5℃·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟氢化钾的固-固相变

收稿日期:2000-12-04。收修改稿日期:2001-02-26。

河北省教委专项科研项目(No. 97116)。

\* 通讯联系人。

第一作者:武克忠,男,32岁,硕士,讲师;研究方向:热化学。

氟化钾晶体在 196℃ 时晶体发生可逆的固 - 固相变, 晶型由低对称的四方晶系 ( $\alpha$  相,  $a = 0.567\text{nm}$ ,  $c = 6.81\text{nm}$ ) 转变到高对称的立方晶系 ( $\beta$  相,  $a = 0.636\text{nm}$ ), 高温  $\beta$  相是蜡状、松软的白色晶体<sup>[1]</sup>。氟化钾从低温到高温固 - 固转变熔经 DSC 测定为  $8.88\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 相变温度范围  $190.24^\circ\text{C} \sim 203.69^\circ\text{C}$ 。熔点  $238^\circ\text{C}$ 。

## 2.2 氟化钾中 $\text{HF}_2^-$ 特征吸收峰的变化

氟化钾晶体中包含有  $\text{HF}_2^-$  和  $\text{K}^+$  两种离子,  $\text{HF}_2^-$  离子中氢在两个氟原子中间形成直线对称结构 ( $\text{F}-\text{H}-\text{F}^-$ ),  $\text{HF}_2^-$  三原子体系中存在非常强的“对称氢键”<sup>[7]</sup>, 以满足“最大限度生成氢键原理”, 最大限度地降低体系能量, 增强晶体结构的稳定性。 $\text{HF}_2^-$  与  $\text{K}^+$  之间为离子键, 由于离子键在远红外区才有比较低的红外吸收波数, 因此氟化钾的特征红外吸收即  $\text{HF}_2^-$  的红外吸收。不同温度下  $\text{HF}_2^-$  的 4 个红外吸收特征峰的光谱如图 1 所示。根据文献<sup>[8]</sup>判定, 常温下在  $1525\text{cm}^{-1}$  和  $1257\text{cm}^{-1}$  处的两个强吸收峰, 为  $\text{HF}_2^-$  离子的非对称伸缩振动 ( $\nu_3$ ) 和弯曲振动 ( $\nu_2$ ) 吸收; 依据选律, 对称伸缩振动 ( $\nu_1$ ) 吸收被禁止,  $\nu_1$  由拉曼光谱才能观测到; 在  $2102\text{cm}^{-1}$  和  $1841\text{cm}^{-1}$  处两个弱的吸收峰分别为  $\nu_3 + \nu_1$ ,  $\nu_2 + \nu_1$  的组合频带。 $\nu_3$ 、 $\nu_2$  吸收峰随温度的变化情况如图 2 所示。

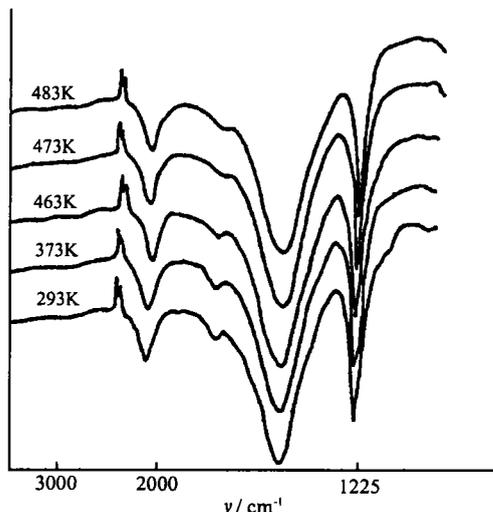


图 1 氟化钾固 - 固相变的变温红外光谱测定  
Fig. 1 IR spectra of potassium hydrogen difluoride at various temperatures

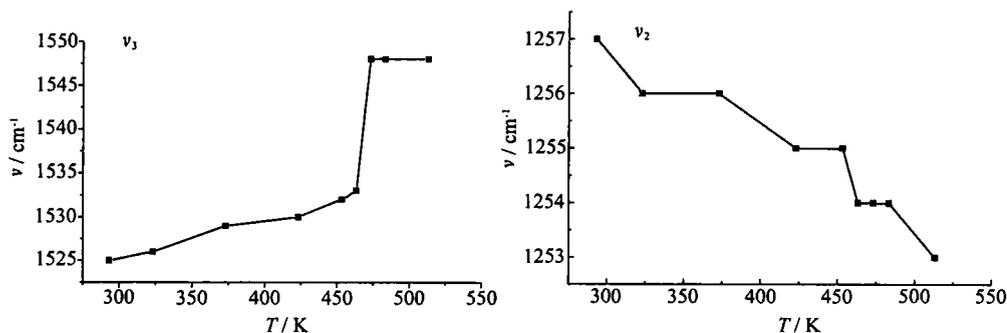


图 2 随温度的升高氟化钾中  $\nu_3$ 、 $\nu_2$  频率的位移

Fig. 2 Frequency deviations of  $\nu_3$ 、 $\nu_2$  in potassium hydrogen difluoride with the increase of temperature

温度升高,  $\text{HF}_2^-$  的非对称伸缩振动吸收峰向高频方向略有移动, 当达到一定温度时,  $\nu_3$  波数发生由低到高的突跃现象, 波数位移 ( $\Delta\nu_3$ ) 最大达到  $15\text{cm}^{-1}$ 。波数发生突跃的温度区间恰与 DSC 测得的固 - 固相变温度相一致。此结果可归结于晶体中  $\text{HF}_2^-$  对称氢键被削弱的结果。因为氢键的削弱会使波数增大, 并且氢键具有一定的方向性, 它的削弱必然会对晶体的构型产生一定的影响。当达到固 - 固相变温度时, 随着  $\text{HF}_2^-$  中原有强氢键的破坏, 离子间作用力减小, 使得氟化钾中  $\text{K}^+$  和  $\text{HF}_2^-$  离子的堆积密度降低, 体积增大。根据密堆积原理, 氟化钾形成

面心立方堆积方式。在氟氢化钾高温  $\beta$  相(通常被称为塑晶相)中,由于离子热运动加剧,引入大量振动和转动无序,固-固转变焓即为固-固转变时用于削弱氢键的能量。

温度继续升高,  $\text{HF}_2^-$  的非对称伸缩振动吸收峰不再发生变化,说明固相  $\alpha$  相  $\rightarrow$   $\beta$  相的转变已经完成,并保持  $\beta$  相的稳定结构。

由于  $\text{HF}_2^-$  离子直线对称,弯曲振动发生简并,  $\nu_2$  只在波数  $1257\text{cm}^{-1}$  处存在一个弯曲振动吸收峰。由文献<sup>[7]</sup>中可知,氢键的削弱会使弯曲振动吸收波数向低频移动。在实验中,弯曲振动吸收峰的波数随着温度的升高,逐渐由大到小,虽然没有出现突跃,但该现象从另一角度说明当温度升高时,  $\text{HF}_2^-$  离子中氢键已被削弱,从而使得弯曲振动吸收峰向低频移动。  $\text{HF}_2^-$  弯曲振动吸收峰随温度变化的情况也说明了氟氢化钾固-固相变机理,即  $\text{HF}_2^-$  离子中的氢键影响着晶体的结构。

组合频带  $\nu_3 + \nu_1$ ,  $\nu_2 + \nu_1$  吸收峰随温度的变化情况,分别随着  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  的变化规律而变化。

### 参 考 文 献

- [1] Kruh R., Fuwa Keiichiro, McEver T. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1956**, **78**, 4256.
- [2] ZHANG Yin-Ping (张寅平), HU Han-Ping (胡汉平), KONG Xiang-Dong (孔祥东) *Phase Change Energy Storage-Theory and Application* (相变贮能理论和应用), Hefei: University of Science and Technology of China Press, **1996**, p473.
- [3] Robert L. E. L. *Inorganic Chemistry, Volume 10, Solid State Chemistry*, Butterworth and Co. Ltd: London, **1972**, p200.
- [4] Emsley J. *Chem. Soc. Rev.*, **1980**, **9**(1), 91.
- [5] Pierrard Angelique, Gredin Patrick, de Kozak Ariel *Powder diff.*, **1996**, **11**(2), 121.
- [6] WU Jin-Guang (吴瑾光) *FTIR Technology and Applications in Recent Years, Former Volume* (近代傅里叶变换红外光谱技术及应用, 上卷), Beijing: Science and Technology Literature Press, **1994**, p718, p598.
- [7] XU Guang-Xian (徐光宪), WANG Xiang-Yun (王祥云) *Substance Structure 2 rd.* (物质结构, 第二版), Beijing: Higher Education Press, **1999**, p519.
- [8] Harmon K. M., Loveiace R. R. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**, 900.

## IR Spectra at Various Temperatures for Potassium Hydrogen Difluoride

WU Ke-Zhong<sup>1</sup> ZUO Ping<sup>1</sup> ZHANG Jian-Ling<sup>2</sup> LIU Xiao-Di<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

The solid-solid phase transition of  $\text{KHF}_2$  was studied by infrared spectrometry at various temperatures and by differential scanning calorimetry (DSC) also. There are hydrogen bonds between the molecules which play a dominant role to the structure at low temperature state. In the temperature range closely corresponding to the solid-solid phase transition, the frequency of antisymmetric stretching ( $\nu_3$ ) shifted to a higher wavenumber, and the bending ( $\nu_2$ ) to lower wavenumber. The enthalpy and the temperature of solid-solid phase transition for  $\text{KHF}_2$  were measured by DSC method and the latter is consistent with the result of IR which could declare the mechanism of solid-solid phase transition of  $\text{KHF}_2$ . With the breaking of hydrogen bonds between the molecules and the introduction of vibrational and rotational disorder  $\text{KHF}_2$  exhibited crystalline transition.

**Keywords:** potassium hydrogen difluoride      solid-solid phase transition  
IR spectra at various temperatures