

УДК 543.422.4:546.46/48/711'185

ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ДЗЮБА Е. Д., МЕЛЬНИКОВА Р. Я.,
САЛОНЕЦ Г. И., КОВАЛИШИНА В. И., МАЛАШОНОК И. Е.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M=Mg, Mn, Cd$)

Методом ИК спектроскопии исследован состав продуктов, выделенных на различных стадиях дегидратации $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, где $M=Mg, Mn, Cd$. Показано, что влияние катиона выражается в усилении прочности связи протонсодержащих групп в структуре исходных соединений при переходе от магния к кадмию. Высказано предположение, что различие в характере связи этих групп, выраженное более явно для частично обезвоженных продуктов состава $M(H_2PO_4)_2$, обуславливает возможность протекания дегидратации в двух направлениях — с образованием промежуточной фазы $MH_2P_2O_7$ или с выделением свободной фосфорной кислоты.

При изучении термической дегидратации фосфатов общей формулы $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M=Mg, Mn, Cd$) было показано [1], что, несмотря на значительное сходство в характере структурных превращений, сопровождающих обезвоживание этих соединений, наблюдаются существенные различия в составе продуктов, выделенных на промежуточных стадиях дегидратации. Так, отмечено, что образование $MH_2P_2O_7$ в качестве индивидуальной кристаллической фазы при термообработке исследуемых соединений отчетливо выражено лишь в случае фосфата магния, тогда как для фосфатов марганца и кадмия характерно выделение свободной фосфорной кислоты, которая, дегидратируясь и взаимодействуя с твердой фазой, образует смесь конденсированных фосфатов. Высказано предположение, что причиной осложнения дегидратации $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ является усиление поляризующего действия катиона в ряду $Mg-Mn-Cd$ на анион $H_2PO_4^-$.

В данной работе проведено ИК спектроскопическое исследование кристаллогидратов фосфатов магния, марганца и кадмия состава $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и продуктов их обезвоживания с целью выявления изменения характера связи протонсодержащих групп по мере дегидратации в зависимости от природы катиона.

В литературе имеются сведения об ИК спектроскопическом исследовании $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$ и продуктов их дегидратации, полученных для соли магния в интервале температур 20–1000°С [2, 3], а марганца — при 600 и 1150°С [4]. Для фосфатов кадмия такие данные отсутствуют.

ИК спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Spexord 751R». Образцы готовили с использованием методики прессования в галогенидах щелочных металлов, при этом для фосфатов магния и марганца применяли бромистый калий, а для фосфата кадмия более инертную среду: NaCl или KCl. Концентрация исследуемого вещества в таблетке составляла ~0,3% по массе. Для сравнения были записаны спектры исследуемых фосфатов, приготовленных в виде эмульсии в вазелиновом масле. Спектры, записанные тем и другим способом, идентичны.

Сравнение ИК спектров поглощения исследуемых дигидратов (рис. 1, кривые 1–3) показывает их значительное сходство, что подтверждает

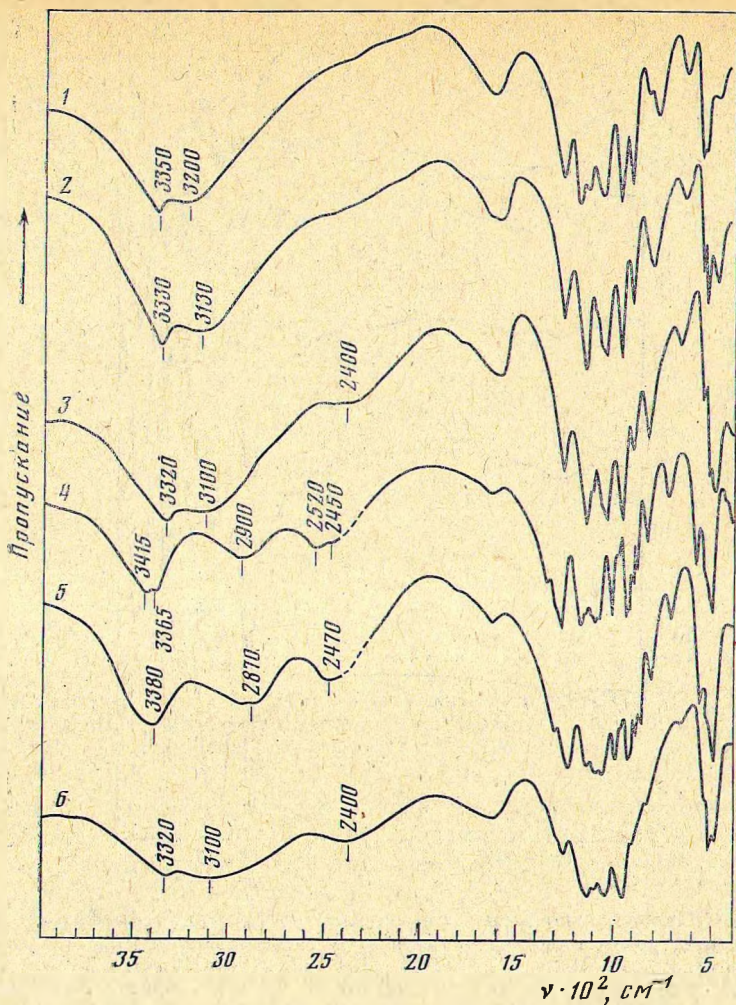


Рис. 1. ИК спектры поглощения однозамещенных фосфатов магния (1, 4), марганца (2, 5) и кадмия (3, 6) состава $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (1–3) и безводных солей $M(H_2PO_4)_2$ (4–6), полученных при выдерживании исходных соединений до постоянной массы при температурах: 4 – 185; 5 – 165; 6 – 150° С

изоструктурность этих соединений, установленную рентгенографическим методом [1, 5].

ИК спектры поглощения дигидратов однозамещенных фосфатов магния, марганца и кадмия характеризуются в области $\nu(OH)$ наличием широких полос поглощения, максимумы которых лежат в пределах 3350–3320 и 3200–3100 cm^{-1} . Кроме того, при переходе от магния к кадмию наблюдается изменение характера поглощения в области ниже 3100 cm^{-1} , которое заключается в уширении низкочастотного крыла полосы 3200–3100 cm^{-1} и появлении заметного поглощения в области 2300–2500 cm^{-1} в спектре $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, тогда как для $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в этом интервале явно видна полоса поглощения с максимумом при 2400 cm^{-1} . Следует отметить, что частоты валентных OH -колебаний сдвигаются в низкочастотную сторону при переходе от Mg к Mn и Cd (3350 \rightarrow 3330 \rightarrow 3320 cm^{-1} и 3200 \rightarrow 3130 \rightarrow 3100 cm^{-1}). Это обстоятельство, а также отмеченное выше появление полосы поглощения в интервале 2300–2500 cm^{-1} указывают на то, что прочность связи OH -групп, входящих в состав как молекул воды, так и групп POH , возрастает в ряду $Mg - Mn - Cd$.

Различие в характере связи протонсодержащих групп, обусловленное влиянием катиона, более заметно проявляется в спектрах частично дегидратированных продуктов, имеющих состав $M(H_2PO_4)_2$ (где $M=Mg, Mn,$

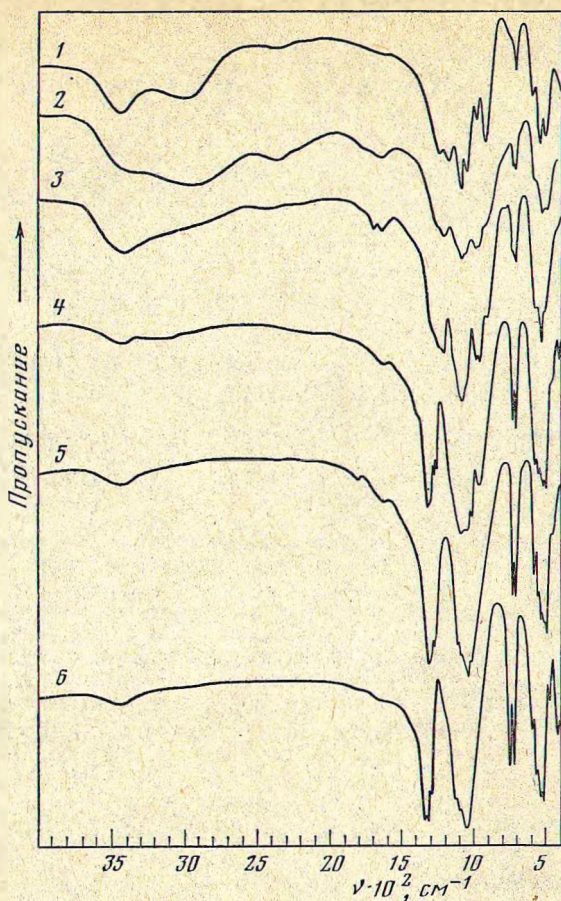


Рис. 2. ИК спектры поглощения продуктов дегидратации фосфатов магния и марганца, полученных в условиях термографирования при следующих температурах: 1 — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 310°C ; 2 — $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 300°C ; 3 — $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 300°C (отмытый от H_3PO_4); 4 — образец 3, 700°C ; 5 — $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 700°C ; 6 — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 700°C

Cd ; рис. 1, кривые 4–6) и образующихся в качестве индивидуальной кристаллической фазы при термообработке исходных дигидратов [1].

ИК спектры поглощения образцов $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, полученных при обезвоживании соответствующих дигидратов, идентичны спектрам индивидуальных соединений такого же состава, синтезированных независимым способом [6]. Относительно $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, следует заметить, что его спектр, хотя и сходен в целом со спектрами $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, но отличается от них более диффузным характером и худшим разрешением полос поглощения. Определенное различие выявляется и при анализе рентгенографических данных для этих соединений [1], которое заключается в сдвиге некоторых дифракционных максимумов для $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Сравнение ИК спектров поглощения $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}$) показывает, что удаление H_2O из дигидратов приводит к изменению полос поглощения практически во всем исследуемом спектральном интервале. Так, диапазон полос $\nu(\text{OH})$ (рис. 1, кривые 4–6) заметно расширяется до $3600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, и в нем можно выделить для фосфатов магния и марганца три отчетливо выраженные полосы поглощения: $3415\text{--}3365$, 2900 (ш.) и $2520\text{--}2450$ (п.) см^{-1} — для $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 3380 , 2870 и 2470 см^{-1} — для $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; в случае $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ регистрируются две очень широкие полосы с неявно выраженными максимумами $3320\text{--}3100$ и 2400 см^{-1} . Кроме того, в области $1580\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, ширина и интенсивность которой возрастают при переходе от магния к кадмию. При исследовании кислых фосфатов и силикатов ав-

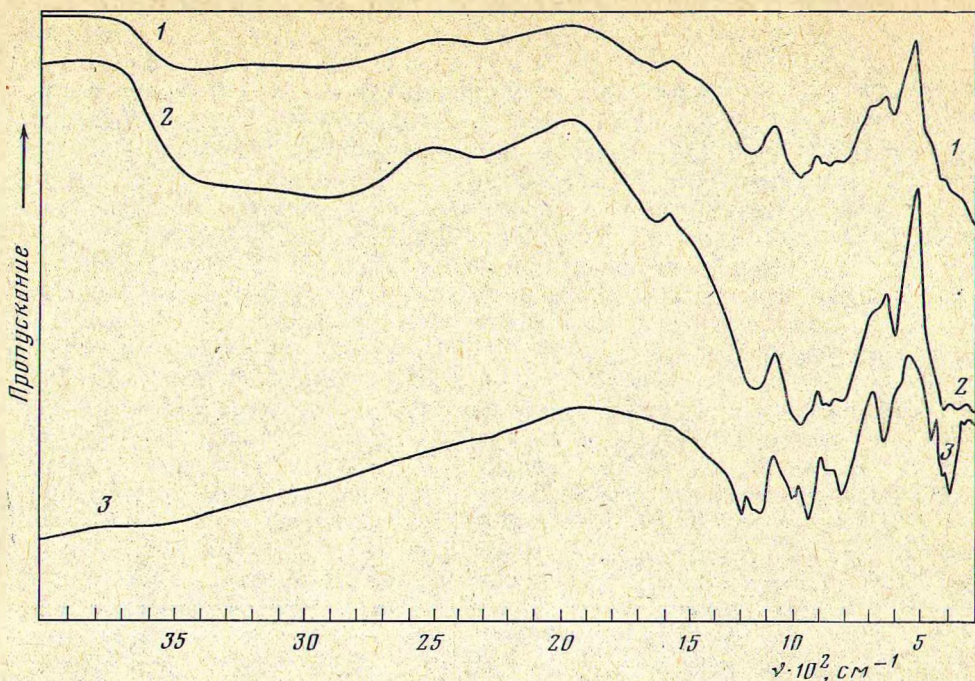
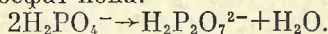


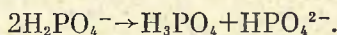
Рис. 3. ИК спектры поглощения продуктов дегидратации $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных в условиях термографирования при температурах: 1 – 350; 2 – 350 (образец отмытый от H_3PO_4); 3 – 700° С

торы [7] отмечают, что при существовании в структуре соединений сильных водородных связей в ИК спектрах проявляется так называемая А, В, С структура полосы поглощения в области $3000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (полоса А – $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, В – $2400\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, С – $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$). Анализ ИК спектров $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ показывает, что кроме отмеченных полос типа А, В, С имеется также полоса поглощения в более высокочастотной области $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ (экспериментально было проверено, что эта полоса поглощения в данном случае не обусловлена присутствием адсорбционной влаги). Поэтому можно предположить, что в структуре $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ряду с ОН-группами, образующими сильные Н-связи, имеются относительно менее прочно связанные ОН-группы. Аналогичный вывод можно сделать и для $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, хотя в его структуре возможно и иное соотношение этих групп. Подтверждением наличия неэквивалентных групп ОН–(Р) может служить появление двух полос поглощения в области $\delta(\text{РОН})$, в то время как в спектрах дигидратов в области $\delta(\text{РОН})$ регистрировалась только одна полоса поглощения (рис. 1, кривые 1–3).

В спектре $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ по сравнению с $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и особенно с $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ значительно в большей степени происходит перераспределение интенсивностей и положения полос поглощения в области $\nu(\text{ОН})$. Учитывая изменение формы полос и их положения, значительную ширину и соотношение интенсивностей, можно предположить, что в структуре $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ различие в прочности связывания ОН–(Р)-групп не столь явное, как для $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и особенно $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и что доля сравнительно слабо связанных ОН-групп в $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ меньше. По-видимому, этим можно объяснить то, что при нагревании $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ вследствие удаления в первую очередь слабо связанных ОН-групп из структуры этого соединения происходит перегруппировка фосфатных тетраэдров с образованием кислого пирофосфат-иона:



Тогда как в случае $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ облегчается процесс диспропорционирования аниона H_2PO_4^- по схеме:



Не исключено также, что дегидратация $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ может происходить

частично и через образование кислого пирофосфата. Как было показано ранее [1], первый путь в полной мере реализуется при дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (ИК спектр $MgH_2P_2O_7$ — рис. 2, кривая 1), а $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ обезвоживается в основном по второй схеме. Дегидратация $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ протекает как по первой, так и по второй схеме, т. е. с образованием $H_2P_2O_7^{2-}$ и HPO_4^{2-} .

ИК спектры поглощения промежуточных продуктов дегидратации $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 2, кривая 2) и $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 3, кривая 1), полученных в интервале температур 250–300° С, имеют диффузный характер, что обусловлено присутствием в их составе свободной фосфорной кислоты и в небольших количествах аморфных полифосфатов с числом атомов фосфора в цепи $n=3\div 6$. После отмывки продукта, полученного при термообработке $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при 300° С, от фосфорной кислоты ацетоном в его спектре становятся более четкими полосы поглощения в области валентных и деформационных колебаний P—O-связей (рис. 2, кривая 3), а согласно данным бумажной хроматографии, анионный состав представлен пирофосфатом. При последующем нагревании этого образца (отмытого от свободной фосфорной кислоты) до 700° С в его спектре (рис. 2, кривая 4) фиксируется присутствие тетраметафосфата и пирофосфата марганца, о чем свидетельствует сопоставление полученных спектров со спектрами индивидуальных соединений [8, 9]. А при нагревании до этой же температуры образца, не отмытого от H_3PO_4 , конечным продуктом полной дегидратации $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ является в основном $Mn_2P_4O_{12}$ (рис. 2, кривая 5), а слабо выраженное плечо в области $\sim 960\text{--}970\text{ см}^{-1}$ ($\nu_s(PO_4)$ аниона $P_2O_7^{4-}$) в спектре указывает на присутствие незначительного количества пирофосфата марганца. Эти факты подтверждают высказанное выше предположение о возможном механизме дегидратации $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Аналогичная картина наблюдается при изучении промежуточных продуктов дегидратации $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 3). Но образующийся в результате полного обезвоживания метафосфат кадмия, как показывает анализ его ИК спектра в области ν_s и $\nu_{as}(PO_2)$ - и POH-групп (рис. 3, кривая 3), имеет цепочечное строение, что согласуется с данными [9], а $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при термообработке до полного удаления воды превращается в циклический тетраметафосфат (рис. 2, кривая 6). Согласно [10], $Mg_2P_4O_{12}$ и $Mn_2P_4O_{12}$ изоструктурны, что и обуславливает сходный характер их спектров.

Таким образом, анализ ИК спектров исследуемых в данной работе ортофосфатов состава $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M=Mg, Mn, Cd$) в области ν и $\delta OH(POH)$ -колебаний позволил сделать вывод, что в этом ряду соединений прочность связи протонсодержащих групп возрастает при переходе от магния к кадмию в результате усиления поляризующего действия катиона. Различие в характере связи этих групп, более явно выраженное в случае частично обезвоженных продуктов состава $M(H_2PO_4)_2$, вероятно, и обуславливает возможность реализации двух механизмов дегидратации — через образование ионов $H_2P_2O_7^{2-}$ или с выделением свободной фосфорной кислоты.

Литература

1. Дзюба Е. Д., Печковский В. В., Салонец Г. И., Ковалишина В. И., Ивкович Н. А., Чубаров А. В. Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, № 8.
2. Бекгуров А. В. и др. Ж. неорган. химии, 1967, т. 12, № 12, с. 2355.
3. Печковский В. В. и др. Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1968, № 1, с. 36.
4. Мартыненко Б. В., Голощапов М. В., Торгашин Ю. С. Ж. неорган. материалы, 1971, т. 7, № 7, с. 1200.
5. Boujdjada A., Durif A. J. Appl. Cryst., 1979, v. 12, № 6, p. 609.
6. Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д., Баранникова Т. И., Никанович М. В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 348 с.
7. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972, с. 43.
8. Hezel A., Ross S. D. Spectrochim. acta, 1967, v. 23A, № 5, p. 1583.
9. Полегаев Э. В. и др. Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР. Алма-Ата: 1967, т. 16, с. 99.
10. Vagieu-Beucher M. et al. J. Solid State Chem., 1976, v. 19, № 4, p. 353.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.VII.1981