

УДК 543.42+546.226+546.185

И.Е. Малапонок, доцент; Т.И. Баранникова, науч. сотрудник;
Л.М. Шостак, мл. науч. сотрудник

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

The infrared spectra of ring, chain phosphates and sulfates were investigated. The nature of anions and cations influences the H₂O vibrations and its H-bonds. The mechanism of crystallohydrates dehydration depends on the H₂O bonding.

Методы колебательной спектроскопии являются весьма информативными при исследовании водородсодержащих соединений. Методы спектроскопии дают критерии для обнаружения формы связывания атомов водорода: присутствуют ли атомы водорода в молекуле в виде гидроксидных, гидроксониевых группировок или входят в состав не утративших своей индивидуальности молекул воды, что затруднительно идентифицировать рентгенографическими методами.

Известно, что частоты основных колебаний молекул воды в парах равны 3756 см⁻¹ (ν_{asOH}), 3657 см⁻¹ (ν_{sOH}) и 1595 см⁻¹ (δ_{HOH}).

Состояние воды в твердом веществе и соответственно проявление этого состояния в ИК-спектрах определяются природой группировок, связывающих воду. На молекулы воды в неорганических кристаллогидратах возмущающее действие оказывают как анионы, входящие в состав кристаллогидрата, так и катионы, особенно в случае аквакомплексов. Диагностика состояния воды в твердой фазе важна при обсуждении химических реакций с участием гидратов, прежде всего процессов их термической дегидратации.

Большинство отличительных свойств кристаллогидратной воды связано с особенностями образуемых ею водородных связей. Каждая молекула воды может образовать четыре связи. Энергия водородной связи может варьироваться в зависимости от окружения. Молекула воды может быть и донором, и акцептором протона, при этом и в первом, и во втором случаях увеличивается расстояние и ослабляется связь между атомами кислорода и водорода в самой молекуле воды. При образовании прочных водородных связей возможны смещение иона водорода по линии водородной связи и связывание с анионом или водой, что приводит к смещению валентных колебаний ν_{OH} в ИК-спектрах в сторону меньших частот.

При этом по количеству проявляемых в спектрах полос можно делать выводы о наличии в структуре кристаллогидрата неэквивалентных типов молекул воды. Особенно информативными для этих целей оказываются деформационные колебания (δ_{HOH}).

Энергия водородной связи зависит от протонакцепторной способности анионов, образующих кристаллогидраты. Прямой характеристикой протонакцепторной способности анионов является величина сродства к протону. Однако сродство к протону экспериментально определить сложно, и опытные значения известны лишь для простейших молекул в газовой фазе; полученные расчетным путем величины сродства к протону сложных анионов также относятся к газообразному состоянию и могут быть использованы только для относительного сравнения веществ в конденсированных фазах. Сравнительной характеристикой протонакцепторной способности анионов может

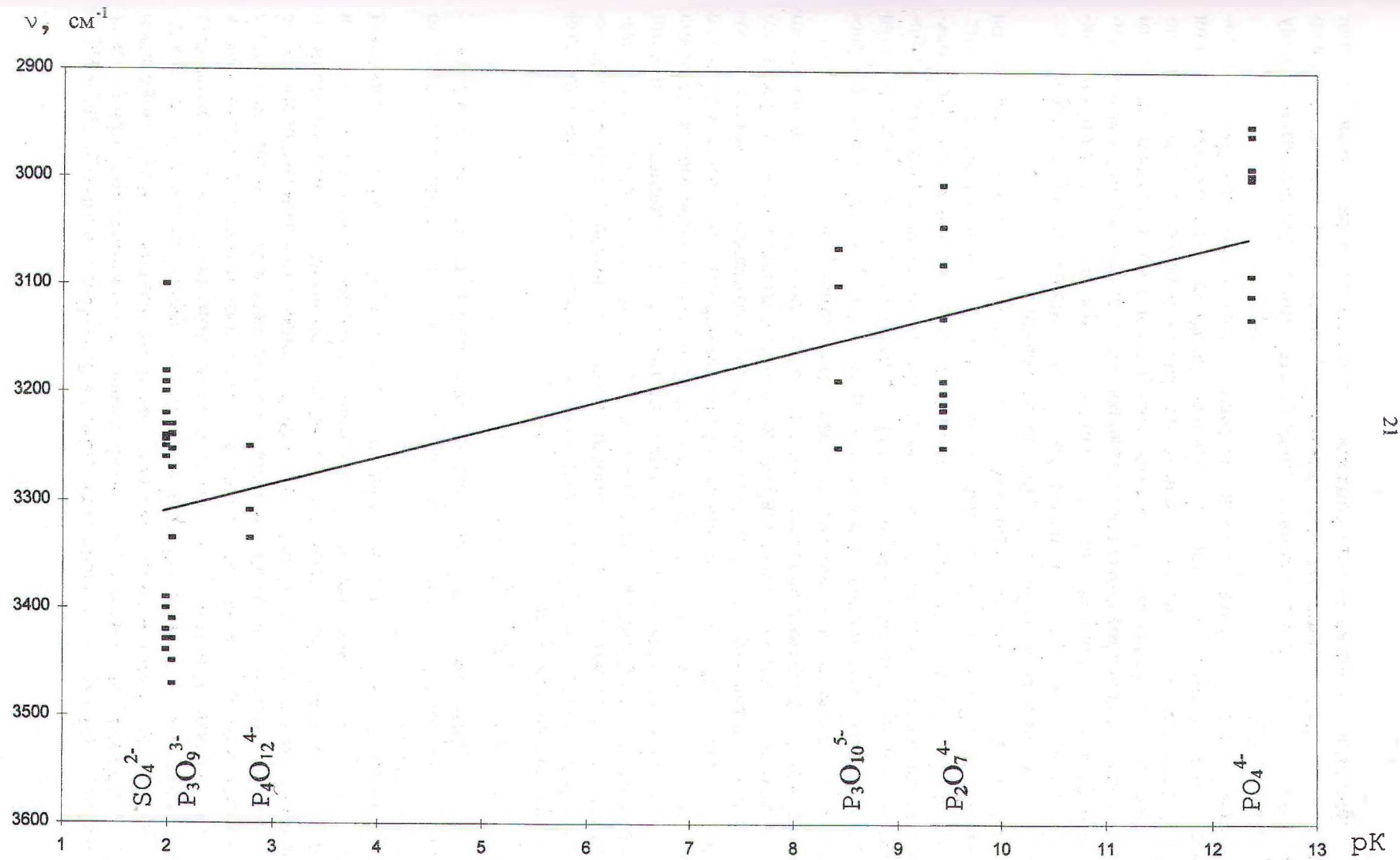


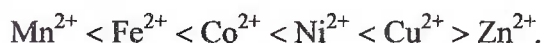
Рис. 1. Зависимость положения низкочастотных полос ν_{OH} различных кристаллогидратов от значения pK соответствующих кислот

служить величина константы диссоциации соответствующей кислоты или отрицательный логарифм константы диссоциации pK . Сравнивая значения $K_{\text{дис.}}$, можно сделать вывод, что протонакцепторная способность аниона уменьшается в ряду $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.

Конденсированные фосфаты отличаются большим разнообразием структур, которые можно подразделить на конденсированные фосфаты цепочечного строения (дифосфаты, трифосфаты) и конденсированные фосфаты циклического строения (циклотрифосфаты, циклотетрафосфаты, циклогексафосфаты и т.д.). Согласно значениям $K_{\text{дис.}}$, циклические конденсированные кислоты являются более сильными, чем цепочечные. Поэтому фосфатные анионы цепочечного строения обладают большей протонакцепторной способностью, чем циклические фосфатные анионы, что обуславливает их способность образовывать более прочные водородные связи.

На рис. 1 показана зависимость положения наиболее низкочастотной полосы $\nu_{\text{ОН}}$ для различных кристаллогидратов от значения pK соответствующих анионам кислот. Полученные экспериментальные данные подтверждают, что с увеличением протонакцепторной способности аниона входящая в состав кристаллогидратов вода связана более прочными водородными связями. Если для сульфатов, циклических фосфатов самая низкочастотная полоса $\nu_{\text{ОН}}$ проявляется около 3350 см^{-1} (рис. 1) [1-6], то для ортофосфатов, линейных фосфатов такая полоса $\nu_{\text{ОН}}$ проявляется около 3200 см^{-1} .

Существующую разбежку значений $\nu_{\text{ОН}}$ для кристаллогидратов с одинаковыми анионами можно объяснить влиянием природы катиона, входящего в состав кристаллогидрата, поскольку катион также оказывает возмущающее воздействие на молекулу воды. Обнаруживается отчетливая тенденция к увеличению прочности связывания воды с ростом эффективного заряда катиона. В рядах аквакомплексов переходных металлов степень влияния катиона на воду, как и другие свойства координационных соединений переходных металлов, например $K_{\text{уст.}}$ комплексов, теплоты их образования и т.д., изменяется в зависимости от заполнения электронных оболочек. Катионы переходных металлов можно расположить в следующий ряд согласно изменению энергии водородной связи в твердых аквакомплексах:



Следует отметить, что воздействие катиона на молекулу воды подобно воздействию аниона, т.е. ослабляется связь ОН в молекуле воды, а это аналогично увеличению энергии водородной связи.

Выделить вклад координации молекул воды в суммарную энергию водородной связи в чистом виде вряд ли возможно. Однако общий ход изменения положения $\nu_{\text{ОН}}$ в зависимости от поляризующей способности катиона, как подтверждают экспериментальные данные, прослеживается (рис. 2). По спектроскопическим данным, наибольшее влияние на воду оказывают многозарядные ионы переходных металлов, однако следует учитывать также воздействие на нее щелочных и щелочноземельных металлов. Так, у гексагидрата трифосфата натрия, согласно спектроскопическим данным, происходит диссоциация кристаллогидратной воды, проявляются колебания группировок ОН в ИК-спектре [5]. Этот факт может быть объяснен как протонакцепторными свойствами $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ триполифосфатного аниона, так и поляризующими свойствами Na^+ при близких расстояниях $\text{Na}^+ - \text{O}(\text{H}_2\text{O})$, о чем свидетельствуют структурные данные $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7].

ν, cm^{-1}

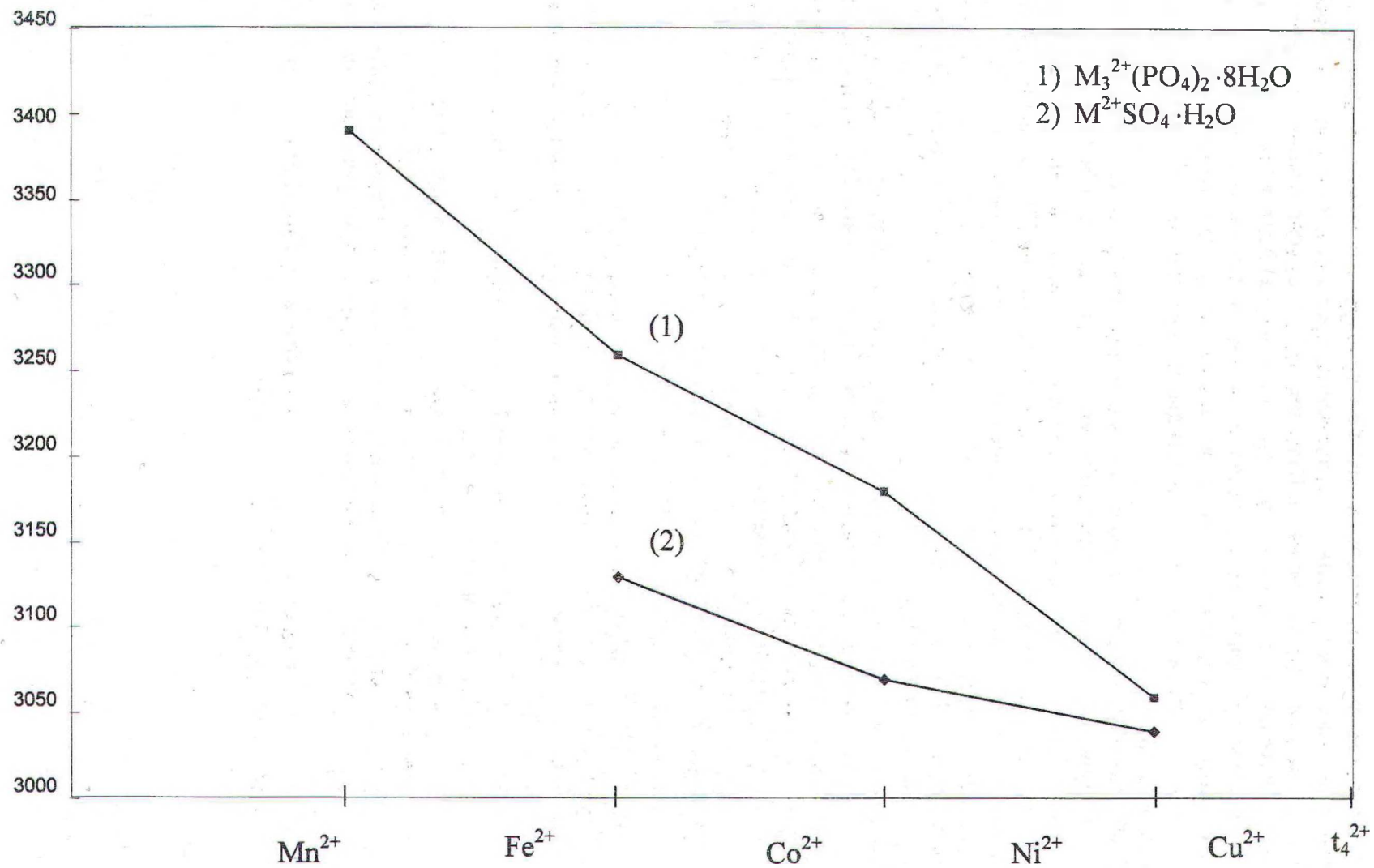


Рис. 2. Зависимость положения низкочастотных полос ν_{OH} от природы катиона

Особенности вхождения молекул воды в структуру кристаллогидратов определяют механизм их дегидратации. Температурные пределы дегидратации [6] связаны с прочностью связывания молекул воды. Ступенчатая дегидратация чаще всего является следствием неэквивалентности молекул воды в структуре. Размывание температур дегидратации в температурную область является скорее правилом, а не исключением для гидратов, в которых возможна диссоциация молекул воды. При этом процесс дегидратации чаще всего сопровождается процессом деструкции аниона, как это наблюдается в случае $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Слабо связанные молекулы воды в циклических фосфатах удаляются без разрушения структуры вещества, и в результате могут быть получены безводные циклические фосфаты. Таким способом нами были получены безводные циклотрифосфаты натрия, циклотетрафосфаты натрия, циклогексафосфаты натрия [5]. Более того, в циклических фосфатах с небольшим содержанием воды проявляется ее цеолитный характер. Так, например, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ имеют однотипную структуру (их ИК-спектры отличаются только в области колебаний воды), и вода обратимо удаляется без изменения структуры соединения [5].

Исследование состояния воды в кристаллогидратах и процессов дегидратации помогает решать проблемы препаративной химии при получении безводных солей путем обезвоживания гидратов. Может быть определен круг веществ, которые нельзя получить простым нагреванием на воздухе без разрушения структуры соединения. Для таких соединений актуальным является поиск способов подавления гидролитических процессов путем создания специальных атмосфер или избрания способа получения безводных солей без операции дегидратации кристаллогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
2. Макадун В.Н. Химия неорганических гидратов. Мн.: Наука и техника, 1985.
3. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М., 1973.
4. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / В.В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба и др. М.: Наука, 1981.
5. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. М.: Наука, 1985.
6. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И.М. Жарский, Н.И. Воробьев, Р.Я. Мельникова и др. Мн.: Фонд фундаментальных исследований, 1996.
7. Wiench D.M., Yansen M., Hoppe R. Kristallstruktur von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ztschr. anorg. Und allg. Chem., 1982. Bd. 488. H. 5. S. 80-86.