

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ТЕТРАГИДРАТА ЦИКЛОТЕТРАФОСФАТА НАТРИЯ

И.Е.Мамашонюк, Р.Я.Мельникова, Е.Д.Давыба, В.В.Печковский
Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова, Минск

Изучены колебательные спектры моноклинного и триклинного циклотетрафосфата натрия, а также продуктов его частичного и полного обезвоживания (интервал $4000-400\text{ см}^{-1}$, $t = +20$ и -190°C).

Положение, число и ширина полос поглощения в области валентных, деформационных и либрационных колебаний молекул воды в спектрах тетрагидратов циклотетрафосфата натрия свидетельствуют о наличии в структуре этих соединений неэквивалентных типов молекул воды, принимающих участие в образовании слабых водородных связей. Дейтерозамещение приводит к низкочастотному смещению этих полос с изотопическим коэффициентом смещения $k = 1,34-1,36$. На основании положения полос ν_{OH} , $\delta\text{H}_2\text{O}$ установлено, что молекулы воды в триклинном $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ связаны слабее, чем в моноклинной модификации. Об этом свидетельствуют также значения частот, отвечающих либрационным колебаниям H_2O . Так, в случае триклинного $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ значение частот $\nu\text{H}_2\text{O}$ ниже, а влияние температуры на интенсивность полос и их частоту не столь сильное, как в случае моноклинной модификации.

В области частот колебаний аниона спектры обеих модификаций имеют идентичный характер, причем количество и положение полос поглощения согласуются со структурными данными, по которым циклотетрафосфатные кольца в обоих соединениях расположены в центре симметрии.

При частичном обезвоживании $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется моногидрат циклотетрафосфата натрия. В ИК-спектре $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области колебаний ν_{OH} наблюдаются две узкие полосы ($3610, 3547\text{ см}^{-1}$) с $\Delta\nu \approx 60\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о симметричной нагрузженности OH -связей H_2O . Полосы либрационных колебаний молекулы воды, смещающиеся при дейтерировании, очень слабы даже в спектре охлажденного образца, что, наряду с высоким значением частот ν_{OH} , свидетельствует об очень слабой связи молекулы воды, имеющей самое короткое расстояние $\text{O} \dots \text{O}$ выше $2,95\text{ \AA}$. В области колебаний ν_{PO} и δPO спектры моногидрата и безводного $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ демонстрируют большое сходство, что согласуется со структурными данными.