

ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИГИДРАТОВ
ДИГИДРОФOSФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба, В.В. Печковский, Г.И. Салонен
Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова, Минск

Проведен сравнительный анализ колебательных спектров дигидратов дигидрофосфатов магния, марганца, железа, кобальта и кадмия. Выявлены характерные особенности спектров указанной группы соединений в области ν_{OH} , δ_{H_2O} , δ_{POH} , ν и δ_{PO} .

ИК-спектры рассматриваемых фосфатов, записанные при комнатной температуре, показывают значительное сходство как по числу, так и положению полос поглощения, что подтверждает их изотипное строение. При охлаждении образцов в спектрах, в зависимости от природы катиона, по-разному изменяется интенсивность, форма, а в некоторых случаях и число полос поглощения в области ν и δ_{OH} , δ и γ_{POH} , δ_{H_2O} , что указывает на различие в характере связей в протонной подрешетке этих фосфатов. В интервале $3400-2000\text{см}^{-1}$ наблюдаются две полосы поглощения $3250-3320\text{см}^{-1}$ и $3020-3140\text{см}^{-1}$, относимые к ν_{H_2O} , и широкая полоса в области $3050-2400\text{см}^{-1}$ (Mg 2750, Mn 2450, Fe 2560-2430, Co ~2450, Cd 2200-2400 см^{-1}), обусловленная ν_{POH} . Равность частот валентных колебаний воды изменяется в пределах $160-250\text{см}^{-1}$, что позволяет предположить несимметричную нагрузку OH-групп H_2O , при этом асимметрия нагрузки наибольшая в структуре солей Mn и Cd, и возрастает при понижении температуры. Значительное уширение полос ν_{H_2O} и ν_{POH} , их сдвиг в низкочастотную сторону ($\Delta\nu=380-650$ при $\nu_0(OH)=3700\text{см}^{-1}$) и резкое изменение интенсивности и частоты этих полос при охлаждении свидетельствует об участии групп H_2O и POH в образовании H-связей средней силы. Это подтверждается и невысоким значением частоты δ_{H_2O} , изменяющейся в зависимости от вида катиона в пределах $640-685\text{см}^{-1}$ (наибольшее значение $\delta_{H_2O}=684\text{см}^{-1}$ отмечено для соли кадмия). В интервале $1300-800\text{см}^{-1}$ наблюдается 6 полос поглощения, из которых самая высокочастотная ($1254-1267\text{см}^{-1}$, в зависимости от катиона) отнесена к POH, а остальные - к ν_s и ν_{as} PO₂, P(OH)₂ и γ_{POH} . Наиболее чувствительны к изменению температуры полосы $1000-1100\text{см}^{-1}$ и $800-900\text{см}^{-1}$, которые расщепляются при охлаждении образца на несколько компонент. Число полос, отвечающих ν -колебаниям тетраэдра PO₄, согласуется с его низкой симметрией в моноклинной решетке исследуемых фосфатов.