

УДК 543.42:546.18'33

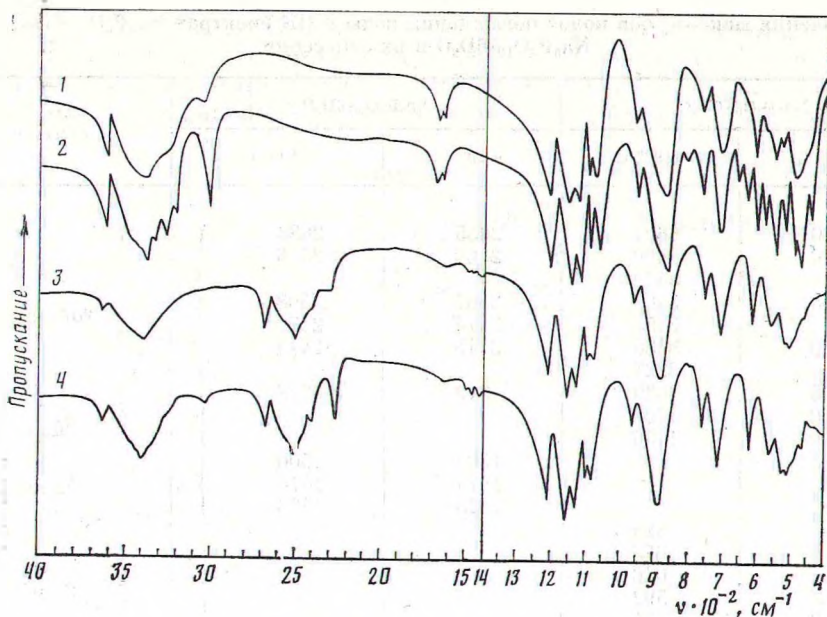
МАЛАШОНОВ И. Е., МЕЛЬНИКОВА Р. Я., ПЕЧКОВСКИЙ В. В.,
БУЛАВКИНА Н. В.СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ПО ДАННЫМ ИК
СПЕКТРОСКОПИИ

Исследованы ИК спектры $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналога в области частот колебаний протонсодержащих группировок при температурах $+20$ и -190°C . Показано, что молекулы воды в решетке $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ неэквивалентны, имеют широкий набор энергетических состояний. Объяснено разрушение термостойкого аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ при дегидратации гексагидрата трифосфата натрия.

При изучении трифосфатов натрия, важных технических солей, большое внимание уделено изучению дегидратации гидрата $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и регидратации безводных форм $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II) [1, 2]. Данные о состоянии воды в гидратированном трифосфате натрия малочисленны [3] и не позволяют объяснить особенности дегидратации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Результаты рентгеноструктурного исследования гексагидрата [4] не содержат надежных сведений о водородных связях. Целью данной работы является исследование характера и форм связи молекул воды в $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с помощью ИК спектроскопии.

ИК спектры поглощения были получены на приборе Spесord-75JR съемкой методом прессовки в спектрально чистом бромистом калии, а также съемкой суспензии с фторированным и вазелиновым маслом на подложке. Температурные измерения ИК спектров проводили в вакуумной кювете при охлаждении жидким азотом. Использование методики дейтерозамещения позволило выделить полосы, относящиеся к колебаниям протонсодержащих группировок.

На рисунке представлены ИК спектры поглощения $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналога; отнесение полос приведено в таблице. В области частот валентных колебаний ОН-групп можно выделить восемь полос поглощения, проявляющихся в большом диапазоне частот ($3630-3030\text{ см}^{-1}$). Самую высокочастотную полосу ν_{OH} 3630 см^{-1} авторы [3] отнесли к молекулам воды, слабо удерживаемым в кристаллической решетке. Однако выделение 1,8 молей воды из гексагидрата не сопровождается значительным уменьшением ее интенсивности [5]. Вместе с тем для колебаний свободных молекул воды в области частот $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ должны наблюдаться полосы около 1600 см^{-1} . В спектре $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаем две полосы $1690, 1650\text{ см}^{-1}$, которые не могут быть отнесены к деформационным колебаниям свободных молекул воды. Перечисленные факты говорят в пользу наличия в структуре $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ОН-групп, не связанных водородными связями. К валентным колебаниям этих группировок может быть отнесена полоса 3630 см^{-1} . Форма и положение этой полосы, практическая неизменность ее частоты и интенсивности при охлаждении образца не противоречат такому выводу. Спектроскопическое проявление не участвующих в водородных связях гидроксильных групп может быть объяснено при анализе структурных особенностей $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4]. В гексагидрате трифосфата натрия молекулы воды входят в первую координационную сферу катионов Na^+ , образуя вместе с атомами кислорода фосфатных анионов искаженные полиэдры, в которых есть довольно короткие расстояния $r_{\text{Na}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$ $2,32-2,36\text{ \AA}$, меньшие суммы ионных ($2,5\text{ \AA}$) и ковалентных ($2,38\text{ \AA}$) ра-



ИК спектры поглощения $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $+20^\circ\text{C}$ (1), -190°C (2) и его дейтероаналога при $+20^\circ\text{C}$ (3) и -190°C (4)

диусов. Частота 3630 см^{-1} близка к частоте колебания ν_{OH} в NaOH (3637 см^{-1}) [6]. Очевидно, в $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катион Na^+ оказывает возмущающее влияние на молекулу воды, при этом один из ее атомов водорода остается практически свободным, а другой участвует в образовании водородной связи, при такой асимметричной нагрузке колебания обеих OH-групп могут проявляться независимо [7]. OH-группы молекул воды могут образовывать водородные связи либо с атомами кислорода аниона, либо с соседними молекулами воды. Междоатомные расстояния в решетке $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ позволяют судить об образовании двух типов водородной связи: $\text{HOH}\dots\text{OH}_2$ и $\text{HOH}\dots\text{OP}_3\text{O}_9^{5-}$. Структурные исследования [4] выявили весьма короткие расстояния между атомами кислорода молекулы воды и аниона ($2,73\text{--}2,83\text{ \AA}$), а рассчитанные нами из атомных координат [4] расстояния между атомами кислорода соседних молекул воды составляют в некоторых случаях $3,2\text{ \AA}$.

В ИК спектре $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ есть несколько полос ν_{OH} , отвечающих колебаниям OH-групп, связанных водородными связями (частоты при $t = -190^\circ\text{C}$): $3490, 3430, 3400, 3355, 3280, 3227, 3030\text{ см}^{-1}$, что подтверждает существование широкого набора энергетических состояний OH-групп молекул воды. Полосу при 3030 см^{-1} мы относим к колебаниям OH-групп наиболее сильно искаженных молекул воды. Разность частот $\nu_{\text{OH}}^{\text{своб}}$ (3630 см^{-1}) и ν_{OH} наиболее прочно связанных OH-групп (3030 см^{-1}) составляет 600 см^{-1} и может служить сравнительной характеристикой максимальной энергии H-связи [8]. Столь большая величина сдвига полос ν_{OH} в низкочастотную область (3030 см^{-1}) должна отвечать образованию очень прочных водородных связей в кристаллогидратах [9] и согласно корреляциям $\nu_{\text{OH}} - r_{\text{O}\dots\text{O}}$ [10] частоте 3030 см^{-1} должно соответствовать $r_{\text{O}\dots\text{O}} < 2,7\text{ \AA}$, хотя рентгенографическое исследование кристаллической структуры $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4] выявило самое короткое расстояние $\text{O}\dots\text{O} = 2,73\text{ \AA}$. Следует отметить, что $\Delta\nu_{\text{OH}}$ непосредственно связано с уменьшением энергии связи O—H. Понижение прочности связи O—H может происходить как при участии ее в водородной связи, так и при координации молекулы воды к катиону. При этом взаимодействие аквакомплекса с молекулами воды, входящими в состав соседнего полиэдра через образование водородных связей приводит к одновременному усилению связей M—OH_2 и $\text{OH}_2\dots\text{OH}_2$ и увеличению различий в прочностях связей во внутренней сфере аквакомплекса [11]. Структурные особенности $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot$

Значения максимумов полос поглощения воды в ИК спектрах $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ и их отнесение

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{D}_2\text{O}$		Отнесение
+20° C	-190° C	+20° C	-190° C	
3630	3627	2685	2686	} $\nu_{\text{OH}}(\text{OD})$
3470	3490	2560	2556	
	3430			
3395	3400	2507	2508	
	3355	2474	2472	
3280	3280	2415	2414	
	3227			
3065	3030	2310	2278	
1690	1700			
1650	1650			
	825	1504	1506	} δ_{HON}
	673	1474	1476	
	646	1423	1426	} δ_{HOD}
	592			
584	592			} $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$
533	534			

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ позволяют реализоваться такой схеме взаимодействий, приводящих к заметному понижению прочности связей $\text{O}-\text{H}$, участвующих в водородных связях координированных катионом молекул воды. Таким образом, в гексагидрате трифосфата натрия есть предпосылки к осуществлению процесса диссоциации координированной воды. Возможность наблюдения отщепления протона определяется условиями стабилизации диссоциированного состояния и временем его жизни [8]. В данном случае протоны могут стабилизироваться как фосфатными анионами, так и соседними молекулами воды. Фосфатные анионы принадлежат к анионам с достаточно большой протонаакцепторной способностью, в случае же, если акцептором протона является соседняя молекула воды, энергетические затруднения процесса отщепления протона могут уменьшаться за счет положительного теплового эффекта реакции образования оксониевых ионов [8]. Возмущающее влияние катионов на молекулы воды приписывают, как правило, многозарядным катионам переходных металлов и катионам типичных комплексообразователей [8], однако при наличии коротких контактов $\text{Na}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ катионы Na^+ также оказывают возмущающее влияние на воду [11].

В области деформационных колебаний δ_{HON} полоса 1690 см^{-1} расположена вблизи пограничной области частот деформационных колебаний H_2O ($1590-1680 \text{ см}^{-1}$) и H_3O^+ ($1680-1800 \text{ см}^{-1}$) [12]. Полоса 1650 см^{-1} может быть надежно отнесена к деформационным колебаниям молекул воды, не утративших своей спектроскопической индивидуальности. При дейтерировании $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области частот δ_{HOD} появляются три полосы $1506, 1476, 1426 \text{ см}^{-1}$. Количество полос δ_{HOD} говорит о наличии в структуре гексагидрата трифосфата натрия по крайней мере трех типов неэквивалентных молекул воды, о кристаллографической неэквивалентности молекул воды в этом соединении свидетельствует также количество полос $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ($825, 673, 646, 592, 534 \text{ см}^{-1}$), так как каждый кристаллографически отличный набор молекул воды дает собственный набор либрационных колебаний. Следует отметить довольно высокочастотное положение полосы $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 825 см^{-1} , что может быть следствием координации воды катионом наряду с наличием прочных водородных связей.

Таким образом, из полученных нами спектроскопических данных можно заключить, что молекулы воды в решетке $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ неэквивалентны, сильно искажены под влиянием катиона и аниона, образуют достаточно прочные водородные связи с $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ -анионом. Эти выводы позволяют объяснить низкотемпературное разрушение аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ при де-

гидратации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отмеченное в [13], возможной протонизацией аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ в результате переноса протона по линии Н-связи и уменьшением вследствие этого устойчивости аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ в $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с безводными модификациями $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{II})$ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{I})$.

Литература

1. *Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф.* Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969. 536 с.
2. *Продан Е. А.* Неорганическая топохимия. Минск: Наука и техника, 1986. 240 с.
3. *Cotbridge D. E. C., Lowe E. J.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 493.
4. *Wiensch D. M., Jansen M., Hoppe R.* // Z. anorg. allg. Chem. 1982. В. 488. S. 80.
5. *Продан Е. А., Павлюченко М. М., Сотникова-Южик Ю. М., Зонов Ю. Г., Будникова В. А.* // Докл. АН БССР. 1967. Т. 11. № 8. С. 708.
6. *Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.* Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972. 166 с.
7. Водородная связь/Под ред. Соколова Н. Д., Чулановского В. М. М.: Наука, 1964. 339 с.
8. *Макагул В. Н.* Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. 246 с.
9. *Lutz H. D., Henning J., Buchmeier W., Engelen B.* // J. Raman Spectrosc. 1984. V. 15. № 5. P. 336.
10. *Novak A.* // Structure and Bonding. Berlin: Springer-Verlag, 1974. V. 18. P. 177.
11. *Барановский В. И., Сизова О. В., Третьяк В. М.* // Журн. общей химии. 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 507.
12. *Юхневич Г. В.* // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 11. С. 1397.
13. *Сотникова-Южик В. А., Павлюченко М. М., Продан Е. А.* // Весці АН БССР. Сер. хім. наук. 1971. № 1. С. 14.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27.VII.1987