

УДК 543.42 : 546.18'33

МАЛАШОНОВ И. Е., МЕЛЬНИКОВА Р. Я., ПЕЧКОВСКИЙ В. В.,
БУЛАВКИНА Н. В., ТИХОНОВИЧ Т. А.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ
ТРИФОСФАТОВ НАТРИЯ

Выполнен анализ ИК спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -I, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отнесение частот в области валентных колебаний $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ -аниона проводилось с учетом выполненного расчета. Каждая из форм трифосфата натрия имеет характерный ИК спектр, что позволяет применять метод для идентификации как индивидуальных форм $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -I, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так и их смесей.

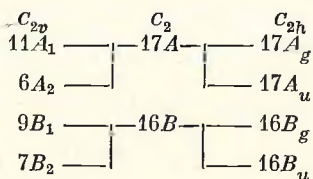
Трифосфат натрия — один из наиболее широко используемых технических фосфатов — существует в виде двух безводных кристаллических форм: низкотемпературной $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — II и высокотемпературной $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — I и гидрата $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Спектроскопические данные для этих фосфатов ограничены и противоречивы [1—3], а выполненные с использованием различных способов описания силового поля расчеты колебаний аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ [4, 5] дают неоднозначную трактовку спектра.

В данной работе выполнено исследование спектров ИК и КР поликристаллических трифосфатов натрия: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — I, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — II и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Спектры интерпретированы в терминах характеристических групповых частот с привлечением расчетных данных.

ИК спектры поглощения записаны в интервале частот 400—4000 cm^{-1} на спектрофотометре Specord-75 IR с использованием методики прессования образцов с бромистым калием. Спектры комбинационного рассеяния записаны на спектрометре Ramalog с аргоновым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 514,5 \text{ nm}$). Спектры (ИК и КР) исследуемых трифосфатов натрия приведены на рис. 1.

Для низкотемпературной формы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — II, кристаллизующейся в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$ [6], соотношения между колебаниями изолированного иона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ с идеальной симметрией C_{2v} , этого же иона с локальной симметрией C_2 и колебаниями ионов в кристалле с фактор-группой C_{2h} можно проиллюстрировать следующей корреляционной схемой:



Левая половина схемы отражает изменение симметрии иона под влиянием статического поля кристалла, правая — результат резонансного взаимодействия трансляционно неэквивалентных ионов в кристалле. Согласно структурным данным [6], число анионов $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, приходящихся на одну кристаллографическую элементарную ячейку $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — II, равно четырем, однако объем примитивной, т. е. наименьшей трансляционно неидентичной ячейки при базоцентрированной решетке $C2/c$ будет в 2 раза меньше. В связи с этим не должно наблюдаться увеличения количества полос даже в случае резонансного взаимодействия трансляционно неэквивалентных

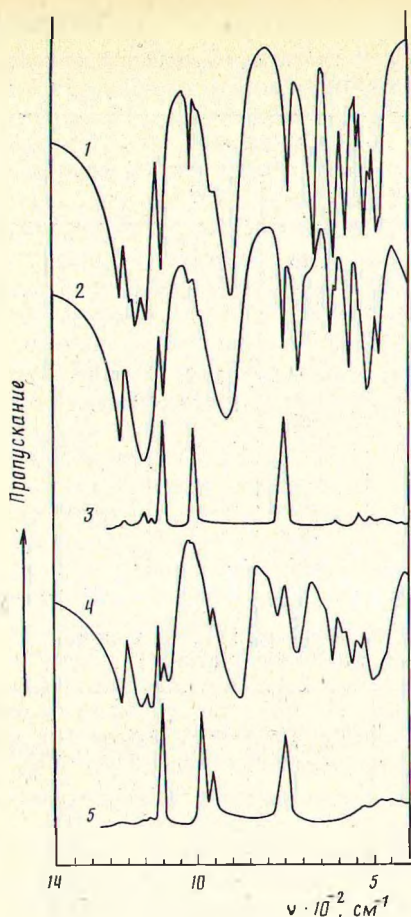


Рис. 1

Рис. 1. Колебательные спектры трифосфатов натрия. 1 – ИК спектр $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – II, 2 – ИК спектр $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – I, 3 – спектр КР $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 1, 4 – ИК спектр $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 – спектр КР $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Конформация аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ и нумерация связей

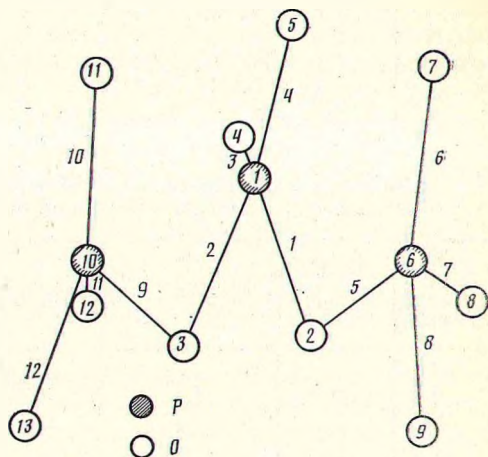


Рис. 2

анионов, поскольку фактор-группа кристалла centrosymmetric. В соответствии с изложенным в ИК спектре $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – II в области частот колебаний аниона можно наблюдать не более одной полосы $\nu_{as}\text{PO}_2$ и $\nu_{s}\text{PO}_2$, четырех полос $\nu_{as}\text{PO}_3$, двух полос $\nu_{s}\text{PO}_3$, $\nu_{as}\text{POR}$ и $\nu_{s}\text{POR}$. Полученные спектры $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – II (рис. 1) демонстрируют совпадение числа полос характеристических колебаний с ожидаемым.

Значения колебательных частот и их отнесение приведены в табл. 1. Интерпретацию полос проводили на основании расчета частот на ЭВМ ЕС-1033 по программам [7]. В табл. 2 приведены используемые в расчете значения диагональных элементов матрицы U для связей PO , обозначенных в соответствии с рис. 2. При выборе силовых постоянных k_{PO} руководствовались их корреляцией с межатомными расстояниями r_{PO} [8]. Величины диагональных силовых постоянных угловых колебательных координат (k_α), постоянных взаимодействия связей (h), взаимодействия содержащих общую связь углов (l), взаимодействия связи с углом (a) в единицах $\text{см}^{-2} \cdot 10^8$ приняли следующие (цифры в скобках указывают номер колебательной координаты согласно табл. 2 и рис. 2):

$k_{\alpha(1,2)} = 2,4$	$h_{(1,5)} = 0,05$	$a_{q(1)\alpha(1,2)} = 0,4$
$k_{\alpha(1,3)} = 2,9$	$h_{(3,4)} = 0,90$	$a_{q(1)\alpha(2,3)} = 0,4$
$k_{\alpha(3,4)} = 2,9$	$h_{(5,6)} = 0,10$	$a_{q(1)\alpha(1,5)} = 0,3$
$k_{\alpha(1,5)} = 0,7$	$h_{(6,7)} = 0,65$	$a_{q(3)\alpha(1,3)} = 0,4$
$k_{\alpha(6,6)} = 2,7$	$l_{\alpha(1,2)\alpha(1,3)} = 0,3$	$a_{q(8)\alpha(3,4)} = 0,6$
$k_{\alpha(6,7)} = 2,3$	$l_{\alpha(5,6)\alpha(6,7)} = 0,25$	$a_{q(5)\alpha(5,6)} = 0,3$
$h_{(1,2)} = 0,65$	$l_{\alpha(5,6)\alpha(5,7)} = 0,1$	$a_{q(6)\alpha(5,6)} = 0,3$
$h_{(1,3)} = 0,70$	$l_{\alpha(6,7)\alpha(6,8)} = 0,3$	$a_{q(8)\alpha(6,7)} = 0,35$

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные частоты (см^{-1}) валентных колебаний аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ в трифосфатах натрия

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$			$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$		Отнесение
ИК	КРЗ	расчет	ИК	КР	расчет	ИК	КР	
1214		1213	1214	1210	1220	1216	1211	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$
1185		1182			1177			
1170		1181	1156	1160	1176	1148	1147	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$
1144		1158	1128	1140	1116			
		1157	1080		1089			
1096	1100	1100	1100	1100	1090	1092	1092	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$
1014		1019	1015		1039	1020	1010	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_3$
992	994	1018	995	992	1015	989		
952	949	912	961	967	918	912		$\nu_{\text{as}}\text{POP}$
900		903	875		909			
736	739	759	769	758		752	750	$\nu_{\text{s}}\text{POP}$
665		687	712			(734)		
						709	(674)	

Таблица 2

Номера колебательных координат связей PO и образующих их атомов, равновесные значения $r\text{PO}$ и диагональных элементов матрицы U

Номер координаты	Номера образующих атомов	Равновесное значение $r\text{PO}(\text{Å})$ для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ [6]	Равновесное значение $r\text{PO}(\text{Å})$ для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [9]		
			$k\text{PO}, \text{см}^{-2}\cdot 10^6$ для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$	$k\text{PO}, \text{см}^{-2}\cdot 10^6$ для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
1	2-1	1,611	7,02	1,60	6,6
2	3-1	1,611	7,02	1,60	6,6
3	4-1	1,485	12,77	1,51	12,8
4	5-1	1,485	12,77	1,51	12,8
5	2-6	1,676	4,57	1,67	5,0
6	7-6	1,502	11,54	1,52	11,0
7	8-6	1,500	11,70	1,51	12,7
8	9-6	1,490	12,40	1,52	11,0
9	3-10	1,676	4,57	1,67	5,0
10	11-10	1,502	11,54	1,51	12,7
11	12-10	1,500	11,70	1,52	11,0
12	13-10	1,490	12,40	1,53	9,9

Силловые постоянные взаимодействия колебательных координат, однотипные приведенным, взяты с такими же значениями. Для остальных типов взаимодействия колебательных координат элементы матрицы U приняты равными нулю.

Расчитанные формы колебаний находятся в согласии с эмпирическим отнесением частот [1-3]. Антисимметричным валентным колебаниям средней группировки $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ в $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ соответствует самая высокочастотная полоса 1214 см^{-1} . Частота $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ превышает частоты $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$ концевых групп, что и должно наблюдаться при больших значениях средних порядков связей PO для срединных групп [1]. К антисимметричным валентным колебаниям концевых групп $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$ следует отнести три полосы с частотами 1185, 1170, 1144 см^{-1} . Симметричным валентным колебаниям PO_2 -группировок в ИК спектре соответствует полоса 1096 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{PO}_3$ — полоса 1014 см^{-1} и слабо выраженное плечо на склоне полосы $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ 992 см^{-1} . Валентные антисимметричные и симметричные колебания POP группировок проявляются в виде двух полос $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ ($952, 900 \text{ см}^{-1}$) и двух полос $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ ($736, 665 \text{ см}^{-1}$).

Гексагидрат трифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пространственной группе $P1(C_1^1)$ с двумя анионами $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ в единичной ячейке [9]. Фактор-групповой анализ колебаний $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ анионов $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к результату, аналогичному полученному в случае

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II. ИК спектры гексагидрата и безводной низкотемпературной модификации в области νPO идентичны (рис. 1), что подтверждает сходное строение анионов $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ в этих соединениях. Согласно структурным данным [9] при гидратации безводного трифосфата натрия конформация аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ не изменяется. Представленный на рис. 2 порядок расположения атомов в анионе — с находящимися практически в одной плоскости всеми атомами фосфора (1, 6, 10) и атомами кислорода (2, 3, 7, 11) — характерен и для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II, и для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для расчета колебательных частот $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были использованы однотипные силовые поля, по подбор значений силовых постоянных (табл. 2) проводили для каждого соединения раздельно с учетом экспериментальных данных по спектрам и рентгеноструктурных данных. В ИК спектре $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ симметричным и антисимметричным колебаниям срединных группировок PO_2 соответствует по одной полосе: 1214 см^{-1} ($\nu_{as}\text{PO}_2$) и 1100 см^{-1} ($\nu_s\text{PO}_2$). Колебаниям $\nu_{as}\text{PO}_3$ соответствуют три полосы $1156, 1128, 1080 \text{ см}^{-1}$. К $\nu_s\text{PO}_3$ мы относим два едва различимых в ИК спектре плеча 1015 и 995 см^{-1} , в спектре КР в этом интервале частот проявляется очень интенсивная линия 992 см^{-1} . Колебаниям мостиков принадлежат полосы $964, 875 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{POP}$) и $769, 742 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_n\text{POP}$).

Обращает на себя внимание появление плеча переменной интенсивности 905 см^{-1} на полосе $\nu_n\text{POP}$ 875 см^{-1} в спектре гексагидрата, полученного путем гидратации в парах воды безводного $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II. Остальные полосы не изменяются. Отнесение этого плеча к примеси $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II, который имеет в этой области очень интенсивную полосу 900 см^{-1} , сомнительно из-за отсутствия каких-либо других полос, характеризующих $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II, в частности, значительно отличающихся по частотам полос $\nu_n\text{POP}$. Связь плеча 905 см^{-1} с колебаниями протонсодержащих группировок требует дополнительных доказательств.

ИК спектр высокотемпературной модификации безводного трифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —I (рис. 1) подобен в общих чертах спектрам $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полосу 1216 см^{-1} мы отнесли к антисимметричным валентным колебаниям PO_2 группировок, полосу 1148 см^{-1} — к $\nu_{as}\text{PO}_3$, полосу 1092 см^{-1} — к $\nu_s\text{PO}_2$. Очень слабые полосы $1020, 989 \text{ см}^{-1}$ отнесли к $\nu_s\text{PO}_3$, полосу 912 см^{-1} — к $\nu_{as}\text{POP}$, полосы $752, 709 \text{ см}^{-1}$ — к $\nu_s\text{POP}$. Подобие спектров безводных и гидратированного трифосфата натрия следует ожидать из анализа их структурных данных [10], которые показывают, что $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —I кристаллизуется в той же пространственной группе $C2/c$ с $z=4$, что и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II. Однако в этой работе значения длин связей PO в срединных группировках PO_2 ($1,52 \text{ \AA}$) существенно больше значений длин связей PO в концевых группировках PO_3 ($1,45$ — $1,49 \text{ \AA}$) при сходных угловых характеристиках. Расчет с использованием указанных в [10] кинематических параметров и корреляции $k\text{PO}$ — $r\text{PO}$ приводит к противоречивому отнесению полос. В связи с этим было бы желательно уточнение структуры $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —I. К выводу о целесообразности повторного определения структуры $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —I пришли авторы [11] при исследовании спектров ЯМР высокого разрешения ^{31}P в трифосфатах натрия.

Таким образом, каждый из трифосфатов натрия: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —I, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — имеет характерный ИК спектр, что делает возможным применение ИК спектроскопии для идентификации как индивидуальных форм трифосфата натрия, так и их смесей. Так, например, при синтезе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —I часто в качестве примеси содержится $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —II. В ИК спектре при этом регистрируется ряд дополнительных полос, в частности, вместо двух полос $\nu_s\text{POP}$ наблюдаются четыре ($752, 734, 709, 674 \text{ см}^{-1}$).

Литература

1. Bues V. W., Gehrbe H.-W. // Z. anorg. allg. Chem. 1956. В. 288. S. 291.
2. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. // J. Chem. Soc. 1954. № 2. P. 493.
3. Vu Thi Bich, Prod'homme M., Jouan M., Nguen Quy Dao. Verres Refract. 1984. V. 38. № 6. P. 927.
4. Pampuch R., Gallus-Olender // J. Pr. Komis. ceram. P/W Krakowie Ceram. 1971. № 17. S. 77.

5. Кириллов Ю. Б., Петров К. И. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. № 7. С. 1824.
6. Davies D. R., Corbridge D. E. C. // Acta Cryst. 1958. V. 11. № 5. P. 315.
7. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
8. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
9. Wiench D. M., Jansen M., Hoppe R. // Z. anorg. allg. Chem. 1982. B. 488. S. 80.
10. Corbridge D. E. C. // Acta Cryst. 1960. V. 13. № 3. P. 263.
11. Nuybenreisser U., Scheler G. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. B. 532. № 1. S. 157.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.VII.1987