

УДК 543.42:546.18'32

МАЛАШОНОВ И. Е., МЕЛЬНИКОВА Р. Я., ПЕТКОВСКИЙ В. В.,
БУЛАВКИНА Н. В.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$,
 $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГИДРАТАЦИИ

Методами колебательной спектроскопии, рентгенофазового анализа, комплексного термического анализа изучены $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$, $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$, $\alpha-K_5P_3O_{10}$. Проанализированы колебательные спектры трифосфатов калия, выполнено отнесение наблюдаемых в спектрах колебательных частот с применением методики дейтерозамещения и с использованием температурных измерений ИК спектров. Показано, что молекулы воды в решетках $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ и $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ неэквивалентны, участвуют в образовании прочных водородных связей, что обуславливает сложный механизм дегидратации этих соединений. На основании анализа колебательных частот аниона $P_3O_{10}^{5-}$ высказано предположение об однотипной конфигурации анионов в $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$, $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ и $\alpha-K_5P_3O_{10}$.

Трифосфаты калия находят применение в производстве синтетических моющих средств, используются в составе электролитов, в органическом и неорганическом синтезе. Целью настоящей работы является установление характера связи молекул воды в решетке $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ и $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ с применением методов колебательной спектроскопии, комплексного термического анализа, получение индивидуальных безводных β - и α - $K_5P_3O_{10}$ и изучение их физико-химических характеристик.

ИК спектры поглощения в области частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$ были получены на приборе Specord-75 IR съемкой методом прессования образцов в бромистом калии. Учитывая высокую гигроскопичность трифосфатов калия, приготовление образцов к съемке проводили в сухом боксе над фосфорным ангидридом. Температурные измерения ИК спектров проводили в вакуумной кювете, охлаждаемой жидким азотом. Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре Ramalog-4 с аргоновым лазером ($\lambda_{возб} = 514,5 \text{ нм}$). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Дрон-3 с медным катодом и никелевым фильтром. Термические превращения исследовали с применением метода дифференциальной термобарометрии, а также на дериватографе OD-103.

Одной из наиболее стабильных гидратированных форм среднего трифосфата калия является $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$, который способен без перестройки кристаллической решетки обратимо отдавать две молекулы воды с образованием $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ [1]. Изоструктурность обоих гидратов, отмеченная в [1], подтверждается сходством их ИК спектров (рис. 1). Приведенные в табл. 1 значения частот максимумов полос поглощения для $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ и $\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ отличается несущественно.

С целью идентификации колебаний протонсодержащих группировок получены ИК спектры гидратированных фосфатов при охлаждении образцов до температуры жидкого азота, а также использована методика дейтерозамещения. В области частот валентных колебаний молекулы воды наблюдаются полосы ($t = -190^\circ \text{C}$): $3405, 3300, 3248, 3084 \text{ см}^{-1}$ ($K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$) и $3390, 3293, 3242, 3069 \text{ см}^{-1}$ ($\beta-K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$), свидетельствующие об участии молекул воды в образовании водородных связей. Смещение самых низкочастотных полос $\nu(\text{OH})$ в длинноволновую область относительно $\nu^0(\text{OH}) = 3700 \text{ см}^{-1}$ составляет более 600 см^{-1} , что отвечает образованию прочных водородных связей с энергией около 50 кДж/моль [2].

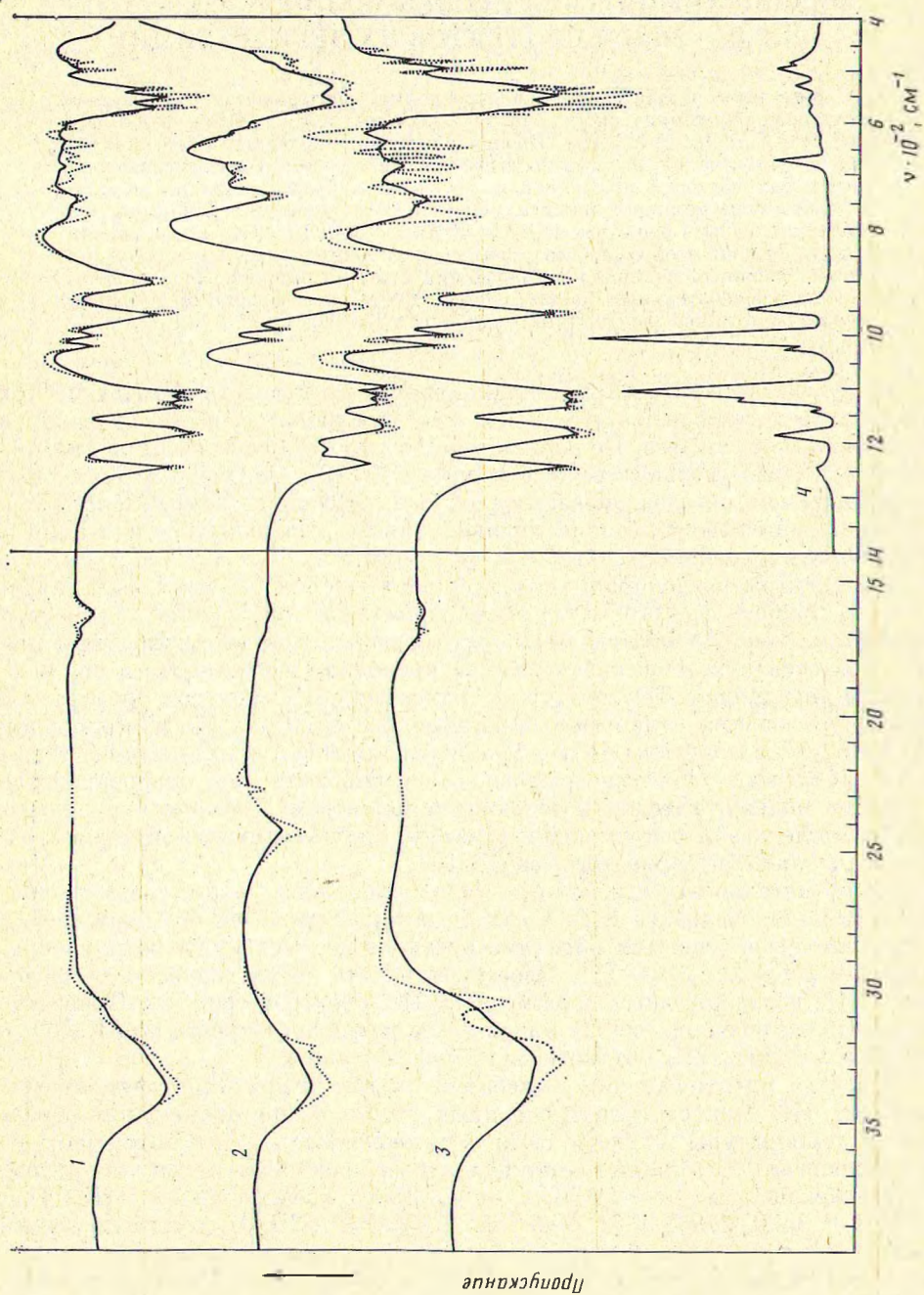


Рис. 1. ИК спектры поглощения $\text{K}_3\text{R}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{K}_3\text{R}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ (2), $\beta\text{-K}_3\text{R}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) и спектр комбинационного рассеяния $\beta\text{-K}_3\text{R}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4). Пунктирной линией представлены ИК спектры поглощения при -190°C

Значения колебательных частот трифосфатов калия (см^{-1})

$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{D}_2\text{O}$		$\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$		$\alpha\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$		Отнесение
ИК		ИК		ИК		КР	ИК	КР	ИК	КР	
+20° С	-190° С	+20° С	-190° С	+20° С	-190° С	+20° С	+20° С	+20° С	+20° С	+20° С	
3410	3405	2450	2450	3385	3390						} $\nu(\text{OH})$
3270	3300	2415	2415	3300	3293						
3105	3248		2375		3242						
1700	3084		2298	3115	3069						} $\delta(\text{HOH}(\text{DOD}))$
1623	1705			1715	1736						
1236	1626		1214	1622	1630						
1172	1238	1235	1240	1236	1242	1240	1236	1256	1216	1207	$\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_2)$
1160	1175	1172	1174	1175	1175	1170	1170	1170			} $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$
1124	1160	1160	1160	1165	1165		1156	1158	1145	1150	
1110	1124	1124	1124	1126	1126	1123	1142	1135	1130	1128	
1096	1110	1110	1110	1112	1112	1110	1122	1120			} $\nu_s(\text{PO}_2)$
1009	1096	1096	1096	1098	1098	1096	1098	1097	1093	1093	
988	1009	1009	1009	1010	1010	1013	1016	1020	1013	1013	
948	988	988	988	990	990	990	997	999	996	999	
888	948	948	948	949	949	945	954	954	945	941	} $\nu_{\text{ас}}(\text{POP})$
761	888	888	888	890	890		872		878	893	
731	875	697	703		876						
670	765	611	614	758	767						
690	731	731	733	733	732		715		734	733	} $\nu_s(\text{POP})$
626	670	670	674	668	674	665	664	664	689		
568	694				697						
597	652		530		654						
555	630		475	628	634						
537	568		465	569	572						} $\delta(\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-})$
522	597	596	597	600	600		590		618		
485	555	556	558	556	558	556	553	553	554	545	
470	537	538	538	538	538	534	539	540			
	522	521	516	522	524		515	519	513	528	
	485	490	490	486	486	483	498	500	492	496	
	470	472	475	472	470	472	449	454	475	477	

Полосы $\delta(\text{HOH})$ малоинтенсивны, при охлаждении их интенсивность незначительно возрастает и проявляются несколько максимумов: 1705, 1626 см^{-1} ($\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и 1736, 1698, 1630 см^{-1} ($\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что наряду с количеством полос $\nu(\text{OH})$ говорит о неэквивалентности энергетических состояний молекул воды в решетках гидратов. Свидетельством существования нескольких типов кристаллографически неэквивалентных молекул воды является также наличие большого числа частот либрационных колебаний молекул воды: 875, 765, 694, 652, 630, 572 см^{-1} ($\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и 876, 767, 697, 654, 634, 572 см^{-1} ($\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Достаточно высокие частоты полос $\rho(\text{H}_2\text{O})$ (875, 765 см^{-1}) указывают на прочность связи молекул воды в решетке этих соединений как по водороду, так и по кислороду.

Спектроскопическое проявление молекул воды в тетра- и β -дигидрате трифосфата калия не позволяет установить существенных различий в связывании воды в обоих гидратах. Для установления этих различий мы применили метод дифференциальной термобарометрии, позволяющий исследовать динамику удаления воды [3]. На рис. 2 представлены кривые ДТБ $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, согласно которым обезвоживание обоих гидратов происходит в несколько стадий в широком температурном интервале от 140 до 400° С, что совпадает с многостадийным удалением воды в том же интервале температур по данным ДТА. На сложный механизм

Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность дифракционных линий β - и α - $K_5P_3O_{10}$

β - $K_5P_3O_{10}$		α - $K_5P_3O_{10}$		β - $K_5P_3O_{10}$		α - $K_5P_3O_{10}$		β - $K_5P_3O_{10}$		α - $K_5P_3O_{10}$	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
6,03	4	5,21	16	2,739	65	2,532	6	1,929	18	1,824	9
5,31	3	4,95	8	2,621	2	2,479	20	1,857	11	1,751	6
4,90	4	4,82	16	2,548	12	2,402	5	1,779	11	1,737	7
4,74	4	4,50	10	2,486	6	2,345	4	1,692	3	1,723	8
4,42	2	3,42	10	2,423	6	2,221	35	1,675	3	1,684	6
3,87	3	3,34	12	2,342	19	2,138	15	1,644	4	1,678	5
3,78	3	3,19	37	2,275	2	2,068	5	1,620	15	1,635	2
3,38	9	3,004	100	2,207	2	2,017	1			1,621	2
3,24	11	2,881	18	2,124	5	1,978	3			1,596	3
3,09	6	2,761	2	2,050	2	1,953	6			1,579	4
2,976	100	2,651	9	2,020	2	1,915	7			1,500	8
2,896	16	2,590	15	1,985	1	1,868	5				

обезвоживания гидратированных трифосфатов калия указали авторы [4] при исследовании их дегидратации. Так, в [4] показано, что при обезвоживании $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ даже в вакууме, где предотвращена дегградация трифосфата гидролизующим действием выделяющихся паров воды, отмечено образование кислых ди- и ортофосфатов. Такой механизм дегидратации может быть объяснен с точки зрения полученных нами спектроскопических данных о неэквивалентных энергетических состояниях молекул воды, а также об образовании ими прочных водородных связей. Появление кислых орто- и дифосфатов в процессе нагревания гидратированных трифосфатов калия может быть обусловлено диссоциацией молекулярной воды и переносом протона к аниону по линии Н-связи.

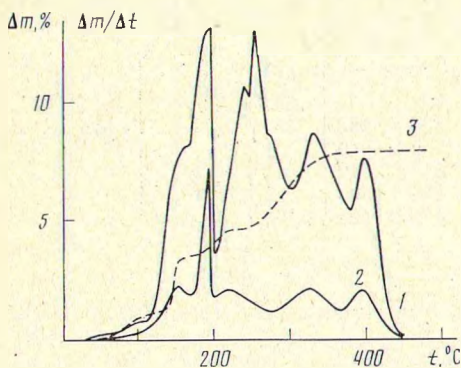


Рис. 2. Кривые ДТБ $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ (1), β - $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ (2) и кривая ТГ β - $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ (3)

Как отмечено в [4], удаление последних регистрируемых количеств воды заканчивается кристаллизацией безводного трифосфата калия. Известны две модификации безводного $K_5P_3O_{10}$ — низкотемпературная (β) и высокотемпературная (α), свойства которых мало изучены [5]. Согласно [5] переход полиморфных модификаций β - $K_5P_3O_{10} \rightarrow \alpha$ - $K_5P_3O_{10}$, определенный dilatометрически, наблюдается при $452^\circ C$ и сопровождается слабым термоэффектом. Однако на полученных нами кривых ДТА β - $K_5P_3O_{10}$, а также гидратированных солей не был обнаружен термоэффект при этой температуре, а в некоторых случаях продуктом нагревания трифосфата калия до температур выше $500^\circ C$ был β - $K_5P_3O_{10}$. α - $K_5P_3O_{10}$ нами был получен при медленном обезвоживании ($v=2,5^\circ/\text{мин}$) гидратированного трифосфата калия и последующем нагревании образца до температуры $700^\circ C$. Иногда в процессе нагревания получали смесь обеих безводных модификаций. β - $K_5P_3O_{10}$ и α - $K_5P_3O_{10}$ идентифицировали рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами. На рис. 3 приведены рентгенограммы безводных трифосфатов калия, значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивности дифракционных линий представлены в табл. 2. Колебательные спектры β - и α - $K_5P_3O_{10}$ приведены на рис. 4, отнесение частот представлено в табл. 1.

При самой низкой симметрии C_1 аниона $P_3O_{10}^{5-}$ в области частот его валентных колебаний могут проявляться 12 полос поглощения (без учета возможности фактор-группового расщепления): одна $\nu_{as}(PO_2)$, четыре

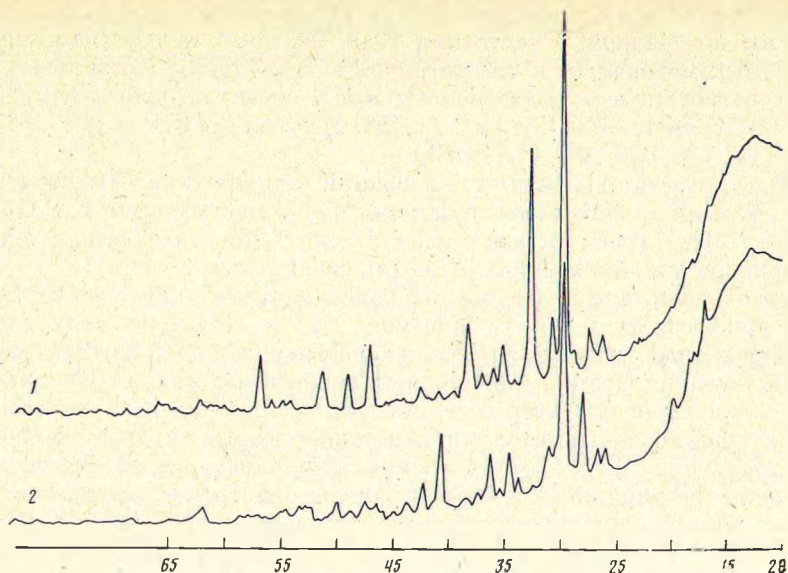


Рис. 3

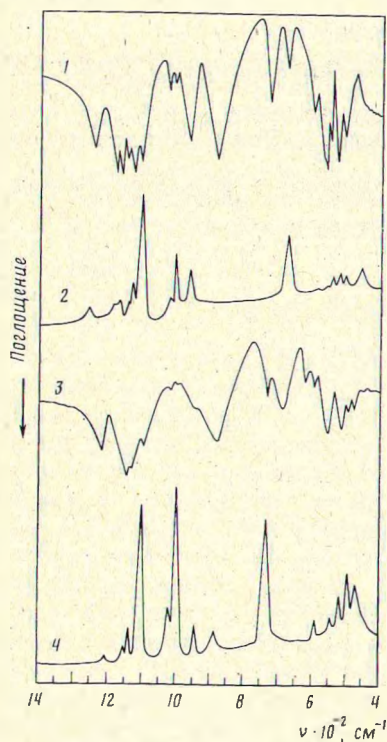


Рис. 4

Рис. 3. Рентгенограммы β - $K_5P_3O_{10}$ (1) и α - $K_5P_3O_{10}$ (2)

Рис. 4. ИК спектры поглощения β - $K_5P_3O_{10}$ (1), α - $K_5P_3O_{10}$ (3) и спектры комбинационного рассеяния β - $K_5P_3O_{10}$ (2), α - $K_5P_3O_{10}$ (4)

$\nu_{as}(PO_3)$, одна $\nu_s(PO_2)$, две $\nu_s(PO_3)$, две $\nu_{as}(PO_2)$, две $\nu_s(PO_2)$. Наиболее высокочастотные полосы в ИК спектрах 1236 (β - $K_5P_3O_{10}$) и 1216 (α - $K_5P_3O_{10}$) cm^{-1} мы относим к антисимметричным валентным колебаниям средних PO_2 -группировок. Колебаниям $\nu_{as}(PO_3)$ в β - $K_5P_3O_{10}$ соответствуют четыре полосы 1170, 1156, 1142, 1122 cm^{-1} , в α - $K_5P_3O_{10}$ — две полосы 1145, 1130 cm^{-1} . В спектрах КР колебаниям $\nu_{as}(PO_3)$ отвечают малоинтенсивные линии с близкими значениями частот. Очень интенсивные линии КР 1097 (β - $K_5P_3O_{10}$) и 1093 (α - $K_5P_3O_{10}$) cm^{-1} характеризуют симметричные валентные колебания средних группировок $\nu_s(PO_2)$, поэтому полосы в ИК спектрах 1098 (β -) и 1093 (α -) cm^{-1} отнесли к $\nu_s(PO_2)$. Полосы $\nu_s(PO_3)$

в ИК спектрах обычно имеют небольшую интенсивность, к ним мы отнесли максимумы поглощения с частотами 1016, 997 см^{-1} (β -) и 1013, 996 см^{-1} (α -). Антисимметричным и симметричным колебаниям мостиковых группировок соответствуют по две полосы в ИК спектрах: для β - $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 954, 872 см^{-1} ($\nu_{as}(\text{POP})$); 715, 664 см^{-1} ($\nu_s(\text{POP})$) и для α - $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 945, 878 см^{-1} ($\nu_{as}(\text{POP})$); 734, 689 см^{-1} ($\nu_s(\text{POP})$).

В области частот валентных колебаний аниона низкотемпературный β - $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ близок по количеству и формам полос со спектрами $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и β - $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1), что может служить доказательством однотипной конфигурации анионов $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ в этих соединениях.

Таким образом, при исследовании колебательных спектров тетра- и дигидрата трифосфата калия установлено, что в структуре этих гидратов имеется несколько типов кристаллографически неэквивалентных молекул воды, образующих достаточно прочные водородные связи. Это позволяет объяснить сложный характер дегидратации соединений. Получены и впервые идентифицированы методами рентгенофазового анализа, колебательной спектроскопии β - и α -модификации безводного трифосфата калия. Выполнено отнесение полос в колебательных спектрах трифосфатов калия. Отмечено, что спектры обоих гидратов и безводного β - $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ близки в области частот колебаний анионов, тогда как спектр α - $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ имеет существенные отличия. Это позволяет использовать метод ИК спектроскопии для надежной идентификации безводных трифосфатов калия.

Литература

1. Булавкина Н. В., Согникова-Южик В. А., Продан Е. А. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 4. С. 52.
2. Bellamy L. J., Owen A. J. // Spectrochim. acta. 1969. V. 25A. № 2. P. 329.
3. Макагун В. Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. 246 с.
4. Согникова-Южик В. А., Продан Е. А., Павлюченко М. М. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 41.
5. Znamierowska T. // Polish J. Chem. 1978. V. 52. № 10. P. 1889.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.X.1987