

УДК 543.422.4:546.42'185

МЕЛЬНИКОВА Р. Я., ДЗЮБА Е. Д., ПЕЧКОВСКИЙ В. В.,
БАРАННИКОВА Т. И., КОВАЛИШИНА В. И.

ИК СПЕКТРЫ α - и β -SrHPO₄

Представлены результаты ИК спектроскопического исследования α - и β -модификаций SrHPO₄. Анализ ИК спектров α - и β -SrHPO₄, α - и β -SrDPO₄, их температурных изменений и сопоставление с литературными данными позволили сделать вывод о том, что в структуре α -SrHPO₄ и β -SrHPO₄ существуют прочные Н-связи, образование которых приводит к значительному понижению частоты $\nu(\text{OH})$ и усложнению этой полосы, а также обуславливает высокие значения частот δ - и γ -РОН. Число и положение колебательных частот в области ν и $\delta(\text{PO})$ согласуются с низкой сайт-симметрией фосфатного тетраэдра (C₄) в решетке α - и β -SrHPO₄. Сопоставление числа полос $\nu(\text{P}-\text{O})$ в реальном спектре α -SrHPO₄, записанном при различных температурах, с результатами фактор-группового анализа для центросимметричной ячейки P1, приписываемой α -SrHPO₄, указывают на то, что в структуре α -SrHPO₄ уже при комнатной температуре имеются отклонения от центросимметричности, усиливающиеся при понижении температуры.

Двухзамещенный ортофосфат стронция, существующий в виде двух кристаллических модификаций (α и β) [1], является сравнительно мало изученным соединением. При исследовании α - и β -SrHPO₄ [1, 2] обнаружена существенная разница в протекании термической дегидратации этих соединений, что авторы объясняли различием их кристаллических структур. Определяющая роль в ходе дегидратации принадлежит водородным связям, образование которых в силу большого сродства ортофосфат-аниона к протону [3] является неотъемлемым свойством большинства гидратированных и кислых фосфатов. Поскольку одним из главных методов изучения водородной связи является ИК спектроскопия, представляет интерес исследование ИК спектров поглощения фосфатов стронция. Спектроскопические данные для α - и β -SrHPO₄ ограничиваются приведенными в справочной литературе ИК спектрами поглощения, записанными при комнатной температуре [4, 5].

Цель данной работы — получение и интерпретация в терминах характеристических групповых частот ИК спектров поглощения α - и β -SrHPO₄. Особое внимание уделено идентификации полос поглощения, обусловленных колебаниями протонсодержащих групп. Для повышения надежности отнесения полос поглощения к колебаниям функциональных групп РОН, РО₂, входящих в состав исследуемых соединений, были получены и сопоставлены ИК спектры поглощения α - и β -SrHPO₄, их дейтероаналогов, записанные при обычных условиях (~20°С) и при охлаждении образца до -180 С.

Методика синтеза α - и β -SrHPO₄ описана в работе [2]. Их дейтероаналоги получены таким же способом, но с использованием тяжелой воды и дейтерофосфорной кислоты.

ИК спектры поглощения в интервале частот 4000—400 см⁻¹ записаны на спектрофотометре Specord 75 IR с применением методики прессования образцов в бромистом калии. Для сравнения снимали также спектры исследуемых соединений, используя эмульсии образца в вазелиновом масле. Спектры, полученные с помощью этих двух способов, идентичны.

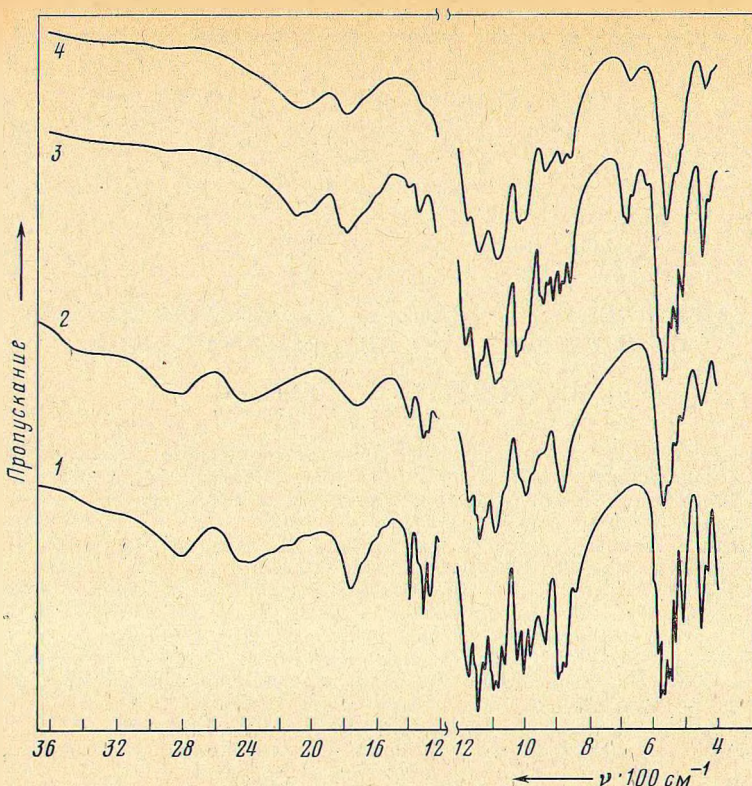


Рис. 1. ИК спектры поглощения α - SrHPO_4 и α - SrDPO_4 , записанные при 20°C (2, 4) и -180°C (1, 3) соответственно

На рис. 1 и 2 представлены ИК спектры α - и β - SrHPO_4 и их дейтероаналогов, записанные при комнатной температуре (кривые 2, 4) и при охлаждении до -180°C (кривые 1, 3).

В спектрах обеих модификаций SrHPO_4 в высокочастотной области (3000 – 1500 см^{-1}) проявляются три широкие полосы поглощения с максимумами 2780 , ~ 2400 и 1710 см^{-1} для α - SrHPO_4 и 2730 , 2300 и 1760 см^{-1} для β - SrHPO_4 . Эти полосы смещаются в сторону низких частот в спектрах дейтероаналогов, при этом коэффициент изотопического смещения (k) находится в пределах $1,33$ – $1,35$. Положение и интенсивность первых двух из указанных полос при охлаждении отличаются незначительно, тогда как полоса в области 1600 – 1700 см^{-1} претерпевает существенные изменения, особенно в случае β - SrHPO_4 : она уширяется в низкочастотную сторону, и на этом крыле появляются несколько сателлитных полос (1760 , 1660 , 1600 , 1490 см^{-1}); заметно возрастание пиковой интенсивности полосы 1780 см^{-1} (при -180°C – 1794 см^{-1}). В спектре α - SrHPO_4 , записанном при охлаждении образца до -180°C , изменяется контур полосы в этой области и становится явным максимум при 1747 см^{-1} .

В области спектра ниже 1500 см^{-1} полосы поглощения по влиянию на них охлаждения и замены Н на D в составе соединения подразделяются на две группы, относящиеся к колебаниям групп POH (плоскостные δ и внеплоскостные γ) и колебаниям PO -связей фосфатного тетраэдра (валентные и деформационные).

В интервале частот 1400 – 1250 см^{-1} , характерном для проявления $\delta(\text{POH})$, в спектре α - SrHPO_4 наблюдаются четыре полосы: 1385 , 1330 п, 1297 и 1264 см^{-1} ; их интенсивности и частоты в спектре охлажденного до -180°C образца возрастают (1390 , 1330 п, 1308 и 1270 см^{-1}). В спектре β - SrHPO_4 в этом интервале наблюдается лишь одна полоса 1267 см^{-1} , расщепляющаяся в спектре охлажденного образца с появлением дополнительного максимума при 1294 см^{-1} . В спектрах дейтероаналогов все эти полосы смещаются в низкочастотную сторону, попадая при этом в область час-

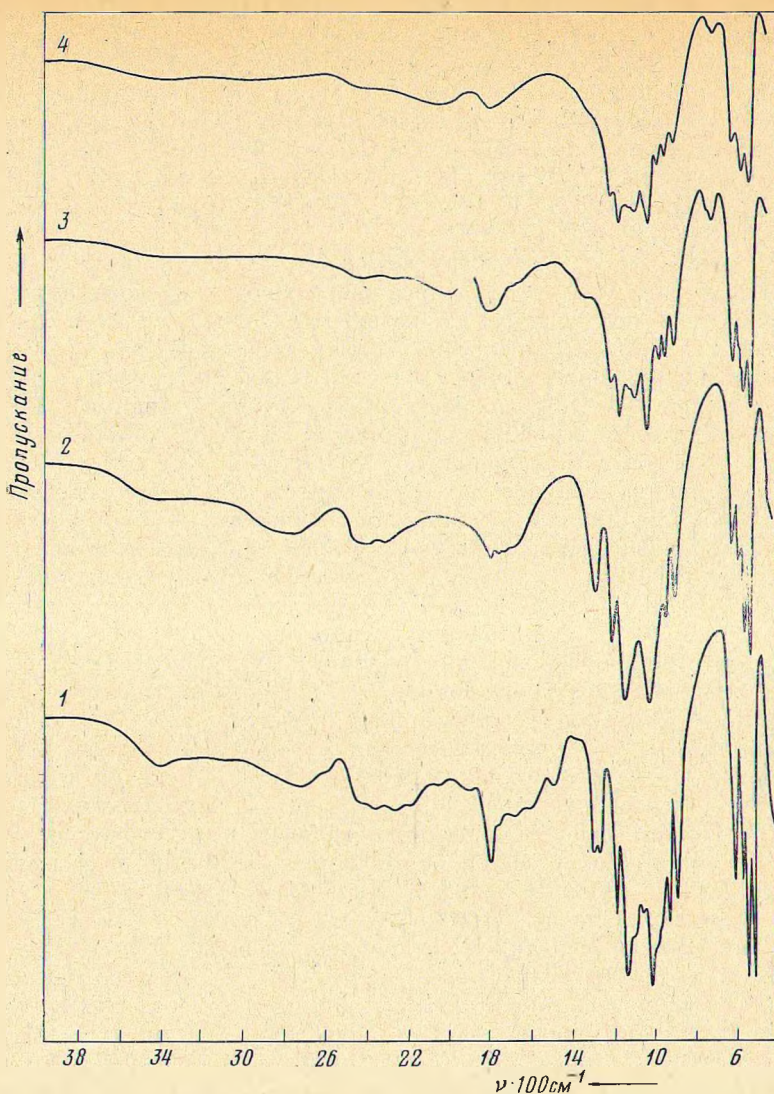


Рис. 2. ИК спектры поглощения β - SrHPO_4 и β - SrDPO_4 , записанные при 20°C (2, 4) и -180°C (1, 3) соответственно

тот $\nu(\text{P}-\text{O})$ (в спектре α - SrDPO_4 это $1005, 985, 943, 917 \text{ см}^{-1}$; $k=1,35-1,38$; β - SrDPO_4 — $960, 930 \text{ см}^{-1}$; $k=1,33-1,36$). Следует отметить, что если в спектре β - SrHPO_4 дублет в области $\delta(\text{POH})$ появляется лишь при глубоком охлаждении образца, то в спектре его дейтероаналога это расщепление проявляется уже при $\sim 20^\circ \text{C}$.

Внеплоскостные деформационные колебания POH -групп ($\gamma(\text{POH})$) попадают в интервал частот $\nu(\text{P}-\text{O})$ и соответствующие им полосы могут быть выявлены лишь при сопоставлении со спектрами D-аналогов и с учетом температурных изменений в спектре. Для α - SrHPO_4 это $930, 887, 835 \text{ см}^{-1}$ (α - SrDPO_4 $674, 662, 616 \text{ см}^{-1}$; $k=1,34-1,38$; β - SrHPO_4 — 932 см^{-1} ; β - SrDPO_4 — 683 см^{-1} ; $k=1,34$).

Валентным колебаниям фосфатного аниона отвечает интервал частот $1200-800 \text{ см}^{-1}$. В спектре α - SrHPO_4 к $\nu(\text{PO})$ относятся следующие полосы поглощения: $1164, 1148 \text{ п}, 1132, 1115 \text{ п}, 1085, 1070 \text{ п}, 990, 975 \text{ п}, 938 \text{ п}, 882, 862 \text{ см}^{-1}$; β - SrHPO_4 — $1188, 1134, 1105 \text{ п}, 1010, 934$ и 892 см^{-1} . Заметно различное влияние охлаждения на поглощение в области $\nu(\text{PO})$ для α - SrHPO_4 и β - SrHPO_4 . Если охлаждение образца значительно изменяет интенсивность и число полос $\nu(\text{PO})$ в спектре α - SrHPO_4 , особенно резко для группы полос в интервале $930-1020 \text{ см}^{-1}$, то в спектре охлажденного

β - SrHPO_4 лишь несколько возрастает интенсивность полос $\nu(\text{PO})$ и усложняется форма полосы 1012 см^{-1} с появлением дополнительных максимумов $1056, 996 \text{ п см}^{-1}$. Такую же разницу во влиянии температуры можно отметить и для полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям P—O-связей фосфатного тетраэдра, к которым в спектре α - SrHPO_4 относятся следующие полосы поглощения: $566, 548, 542 \text{ п}, 529, 509, 448 \text{ см}^{-1}$ (при -180°C ; $590 \text{ п}, 580, 566, 563, 549, 543, 530, 510, 445, 432 \text{ см}^{-1}$); β - SrHPO_4 — $601, 572, 547, 521, 425 \text{ п см}^{-1}$ (при -180°C : $611, 574, 556 \text{ п}, 548, 528 \text{ п}, 520, 440 \text{ п см}^{-1}$).

Судя по большому количеству полос в области ν и δ колебаний HPO_4^{2-} -аниона, симметрия фосфатного тетраэдра в этих соединениях довольно низка, что подтверждается известными структурными данными. Так, исходя из кристаллографических параметров β - SrHPO_4 (пр. гр. $Pbca$ орторомбической сингонии, $z=16$ [6]) локальная симметрия аниона не может быть выше C_1 . Данные рентгеноструктурного анализа α - SrHPO_4 [7] указывают, что его структура относится к пр. гр. $P\bar{1}$ триклинной сингонии и, как ранее было предположено [8], близка к структуре CaHPO_4 . Элементарная ячейка содержит четыре фосфатных тетраэдра симметрии C_1 , образующих два двухкратных кристаллографических набора C_2 , в которых тетраэдры расположены симметрично относительно центра инверсии. Согласно фактор-групповому анализу, в случае centrosymmetric ячейки $P\bar{1}$, число полос $\nu(\text{PO})$ не должно превышать 8, а в спектре α - SrHPO_4 , записанном при 20°C , наблюдаются 12 полос, при -180°C — 15 полос. Исходя из этого, можно предположить, что в структуре α - SrHPO_4 уже при комнатной температуре есть отклонения от centrosymmetricности (усиливающиеся при охлаждении), приводящие к снятию альтернативного запрета и увеличению числа полос поглощения фосфатного тетраэдра.

В работе [7] отсутствуют какие-либо данные об H-связях в структуре α - SrHPO_4 , но, воспользовавшись данными нейтронографического анализа CaHPO_4 [9], можно отметить, что характерной чертой структур этих соединений является наличие цепей, образованных фосфатными тетраэдрами, связанными между собой H-связями. Включение групп POH в H-связь приводит к укорочению $r_{\text{P—O(H)}}$ [10, 11] (в случае CaHPO_4 до $1,552$ против $1,595 \text{ \AA}$ для несвязанной водородной связи группы POH [9]). Это должно приводить к возрастанию частот $\nu_{\text{PO(H)}}$. Обычно при анализе колебаний фосфатного аниона в двухзамещенных ортофосфатах к $\nu(\text{P—O}) \cdot (\text{H})$ относят самую низкочастотную полосу в области $\nu(\text{P—O})$ (ниже 900 см^{-1}), которой соответствует самое длинное расстояние P—O в фосфатном тетраэдре [12, 13]. Учитывая вышесказанное и принимая во внимание особую чувствительность полос в интервале $930\text{—}1020 \text{ см}^{-1}$ в спектре α - SrHPO_4 к охлаждению, можно предположить, что в этот интервал попадают колебания $\nu(\text{PO})(\text{H})$ групп POH с укороченным вследствие вовлечения их в H-связь расстоянием P—O.

Наличие трех широких полос в области $3000\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$, называемых соответственно А, В, С полосами [14—16], подтверждает наличие прочных H-связей в структуре как α - SrHPO_4 , так и β - SrHPO_4 . Природа этих полос была предметом обсуждения в целом ряде работ [14—18], где высказаны весьма различные предположения, но к настоящему времени широко признанной причиной появления в спектрах соединений с прочными H-связями полос типа А и В является ферми-резонанс $\nu(\text{OH})$ и $2\delta(\text{OH})$ (POH) при достаточном понижении частоты $\nu(\text{OH})$ [18]. Что касается полосы С, то ее считают преимущественно комбинационной [15], однако не исключено, что в этот интервал частот попадает и $\nu(\text{OH})$ [19], поскольку для кристаллов с очень сильными H-связями отмечено снижение $\nu(\text{OH})$ вплоть до 1000 см^{-1} и ниже [18, 20].

Если полосы типа А, В и С в спектрах α - и β - SrHPO_4 в целом имеют сходный характер, за исключением различных температурных изменений полосы С ($1600\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$) и несколько большего низкочастотного сдвига полос А и В в спектре β - SrHPO_4 , то более различен характер поглощения в области δ и $\gamma(\text{POH})$, прежде всего проявляющийся в мультиплетности полос δ и $\gamma(\text{POH})$ в спектре α - SrHPO_4 . Причиной наличия нескольких

полос $\delta(\text{POH})$ и, вероятно, $\gamma(\text{POH})$, является наличие нескольких неэквивалентных водородных связей. Напротив, синглетность полосы $\delta(\text{POH})$ в спектре $\beta\text{-SrHPO}_4$ записанном при комнатной температуре, может быть следствием приближенной эквивалентности всех Н-связей и регулярности их распределения в кристалле [14].

Анализируя температурные изменения в спектрах α - и $\beta\text{-SrHPO}_4$, можно высказать предположение о том, что решетка $\beta\text{-SrHPO}_4$ отличается от $\alpha\text{-SrHPO}_4$ большей жесткостью связей. Охлаждение приводит лишь к некоторому ограничению подвижности протона, что спектроскопически выражается в расщеплении $\delta(\text{POH})$ и $\nu(\text{PO})$ (Н).

Как было отмечено выше, низкочастотный сдвиг $\Delta\nu(\text{OH})$ несколько больше в спектре $\beta\text{-SrHPO}_4$, что должно предполагать более прочную Н-связь, чем в $\alpha\text{-SrHPO}_4$. Однако частота $\delta(\text{POH})$ (ее максимальное значение), повышение которой связывают [14, 21] с упрочением Н-связи в спектре $\beta\text{-SrHPO}_4$, ниже, чем в спектре $\alpha\text{-SrHPO}_4$, а максимальная частота $\gamma(\text{POH})$ практически одинакова (931 и 932 cm^{-1} для α - и $\beta\text{-SrHPO}_4$ соответственно).

Число и значение максимумов полос $\gamma(\text{POH})$, идентифицированных нами в спектре $\alpha\text{-SrHPO}_4$, существенно отличается от приводимых в литературе $\gamma(\text{POH})$ для CaHPO_4 (в работе [22] к $\gamma(\text{POH})$ отнесена одна полоса с максимумом $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$), хотя, учитывая близость структур $\alpha\text{-SrHPO}_4$ и CaHPO_4 , следует ожидать, что и частоты $\gamma(\text{POH})$ в спектрах этих соединений должны иметь близкие значения.

Таким образом, анализ спектров α - и $\beta\text{-SrHPO}_4$, α - и $\beta\text{-SrDPO}_4$, температурных изменений спектров и сопоставление с литературными данными позволили сделать вывод о том, что в структуре $\alpha\text{-SrHPO}_4$ и $\beta\text{-SrHPO}_4$ существуют прочные Н-связи, образование которых приводит к значительному понижению частоты $\nu(\text{OH})$ и усложнению этой полосы, а также к высокому значению частот δ и $\gamma(\text{POH})$. Отсутствие обстоятельных структурных исследований $\beta\text{-SrHPO}_4$ не позволяет с достаточной определенностью судить о том, в какой из исследуемых модификаций SrHPO_4 водородные связи прочнее.

На основании установленной мультиплетности полос $\delta(\text{POH})$ и $\gamma(\text{POH})$ в спектре $\alpha\text{-SrHPO}_4$ можно говорить о наличии в структуре $\alpha\text{-SrHPO}_4$ неэквивалентных Н-связей, что не противоречит имеющимся в литературе данным нейтронографического анализа CaHPO_4 [9], имеющего сходную с $\alpha\text{-SrHPO}_4$ структуру. Для $\beta\text{-SrHPO}_4$ можно предположить наличие приближенно эквивалентных Н-связей одного типа. Число и положение колебательных частот в области ν и $\delta(\text{P-O})$ согласуются с низкой сайт-симметрией фосфатного тетраэдра (C_1) в решетке α - и $\beta\text{-SrHPO}_4$. Сопоставление числа полос валентных колебаний P-O-связей в реальном спектре $\alpha\text{-SrHPO}_4$, записанном при различных температурах, с результатами фактор-группового анализа для центросимметричной ячейки $P\bar{1}$, приписываемой $\alpha\text{-SrHPO}_4$ [7], указывает на то, что в структуре $\alpha\text{-SrHPO}_4$ уже при комнатной температуре имеются отклонения от центросимметричности, усиливающиеся при понижении температуры. Сравнивая температурные изменения спектров α - и $\beta\text{-SrHPO}_4$, можно высказать предположение, что решетка $\beta\text{-SrHPO}_4$ обладает большей жесткостью связей, чем $\alpha\text{-SrHPO}_4$, что в совокупности с другими факторами может обуславливать отмеченное в работах [1, 2] существенное различие в характере дегидратации этих соединений.

Литература

1. Mooney R. W., Aia M. A., Hoffman C. W. W., Ropp R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 4, p. 826.
2. Дзюба Е. Д., Мельникова Р. Я., Печковский В. В., Ковалишина В. И., Ивкович Н. А., Чубаров А. В. Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, № 3, с. 675.
3. Dickens B., Prince E., Schroeder L. W., Brown W. E. Acta crystallogr., 1973, v. B29, p. 2057.
4. Nyquist R. A., Kagel R. O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3500–45 cm^{-1}). N.-Y. L.: Academic Press, 1971. 495 p.

5. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты/Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д., Баранникова Т. И., Никанович М. В. М.: Наука, 1981. 246 с.
6. *Lehr J. R., Brown E. H., Frazier A. W. et al.* Chem. Eng. Bull., 1967, № 6, p. 5.
7. *Boudjada A., Masse R., Guitel J. C.* Acta crystallogr., 1978, B34, № 9, p. 2692.
8. *Mooney R. W., Aia M. A.* Chem. Rev., 1961, v. 61, № 5, p. 433.
9. *Catti M., Ferraris G., Fithol A.* Acta crystallogr., 1977, v. B33, № 4, p. 1223.
10. *Baur W. H.* Acta crystallogr., 1974, v. B30, № 5, p. 1195.
11. *Schroeder L. W., Prince E.* Acta crystallogr., 1976, v. B32, № 12, p. 3309.
12. *Chapman A. C., Thirwell L. E.* Spectrochim. acta, 1964, v. 20, № 6, p. 937.
13. *Cruikshank D. W. I., Robinson E. A.* Spectrochim. acta, 1966, v. 22, № 3, p. 555.
14. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972. 166 с.
15. *Blinic R., Arend H., Kandušer A.* Phys. status solidi (b), 1976, v. 74, № 2, p. 425.
16. *Hadzi D.* Chimia, 1972, v. 26, № 4, p. 1.
17. *Berry E. E.* Spectrochim. acta, 1968, v. 24A, № 11, p. 1727.
18. *Иогансен А. В.* В кн.: Водородная связь. М.: Наука, 1981, с. 112.
19. *Давыдов В. Ю., Числер Э. В.* Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 5, с. 1497.
20. *Соколов Н. Д.* В кн.: Водородная связь. М.: Наука, 1981, с. 61.
21. *Villepin J., Novak A.* Spectrosc. Lett., 1974, v. 4, № 1-2, p. 1.
22. *Petrov I., Soptrajanov B., Fuson N., Lawson J. R.* Spectrochim. acta, 1967, v. 23A, № 10, p. 2637.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.XI.1981