

6. Макаров А. А. Когерентное возбуждение эквидистантных многоуровневых систем в резонансном монохроматическом поле.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1749—1761.

7. Кузьмин М. В., Сазонов В. Н. Модель радиационной диссоциации многоатомных молекул.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 539—547.

8. Парамонов Г. К., Савва В. А. Возбуждение многоуровневых систем квазирезонансным монохроматическим излучением.— Минск, 1980.— 54 с. (Препринт / Ин-т физики АН БССР: № 223).

9. Парамонов Г. К., Савва В. А. О квазирезонансном возбуждении многоуровневых систем монохроматическим излучением.— ЖПС, 1980, т. 33, с. 56—63.

*Поступило в ЖЭТФ 13.05.81, в «Журнал прикладной спектроскопии» — 26.06.81.*

УДК 541.123.22:661.635

*В. В. Печковский, В. В. Манк, Л. С. Становая,  
С. П. Сулейманов, Р. Я. Мельникова, Л. С. Ещенко*

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА ИНДИЯ

Известно [1—4], что средние фосфаты Al, Fe, Ga, In состава  $MPO_4 \cdot 2H_2O$  изоструктурны и существуют в двух модификациях — орторомбической и моноклинной, отличающихся состоянием воды в их кристаллической решетке. Характерной особенностью указанных соединений является протекание их дегидратации по диссоциативному механизму, обусловленному сильным искажением молекул воды в исходных гидратах под влиянием поля катиона и водородной связи с фосфат-ионами [5—7]. В работах [8—10] установлена зависимость между состоянием молекул воды и их способностью к диссоциации в индивидуальных модификациях  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ . Отсутствуют сведения о характере протонсодержащих групп в структуре моноклинного и орторомбического  $InPO_4 \cdot 2H_2O$  и их поведении при термообработке.

В настоящей работе методами термического анализа, ИК спектроскопии и протонного магнитного резонанса изучено состояние воды в кристаллоhydrатах  $InPO_4 \cdot 2H_2O$  моноклинной и орторомбической модификаций, полученных в различных условиях из индий- и фосфорсодержащих растворов [1, 11].

Термический анализ осуществляли с помощью дериватографа системы «Паулик» при скорости нагрева 10 град/мин; навеска составляла 0,2 г, в качестве образца сравнения использовали  $Al_2O_3$ . ИК спектры образцов в таблетках с KBr записывали в области  $400—4000\text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре «Specord-75 IR» при комнатной температуре и при охлаждении до температуры жидкого азота. Спектры ПМР исследуемых фосфатов регистрировали на спектрометре ЯМР «Тесла БС-4876», модифицированном для работы в режиме широких линий [12] с рабочей частотой протонного резонанса 80 МГц при частоте модуляции 33 Гц и уровне модуляции 0,7 Э. Термообработку исходных гидратов проводили при определенных температурах до прекращения потери веса. Для записи спектров образцы герметизировали.

Дериватограммы (рис. 1) показывают, что дегидратация моноклинного  $InPO_4 \cdot 2H_2O$  протекает в одну стадию в интервале температур  $200—620^\circ\text{C}$  и сопровождается образованием промежуточной аморфной фазы, кристаллизующейся при  $660^\circ\text{C}$  в безводный  $InPO_4$ . При обезвоживании орторомбического  $InPO_4 \cdot 2H_2O$  вода удаляется в две стадии, а продукты термообработки в интервале температур  $200—360$  и  $400—800^\circ\text{C}$  дают рентгенограммы, идентичные рентгенограммам исходного гидрата и безводного  $InPO_4$  соответственно.

С помощью метода бумажной хроматографии в частично обезвоженных моноклинном и орторомбическом образцах наряду с ортофосфатом



обнаружены пирофосфат-ионы, присутствующие в продуктах термообработки до 600 °С включительно. При этом если образование пирофосфат-иона при прокаливании моноклинного  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  фиксируется уже при удалении  $\sim 0,8$  моля  $\text{H}_2\text{O}$ , то в термообработанном орторомбическом гидрате пирофосфат-ион обнаружен только при потере им  $\sim 1,5$  моля  $\text{H}_2\text{O}$ .

Особенности процессов дегидратации индивидуальных модификаций среднего фосфата индия обусловлены различным положением и харак-

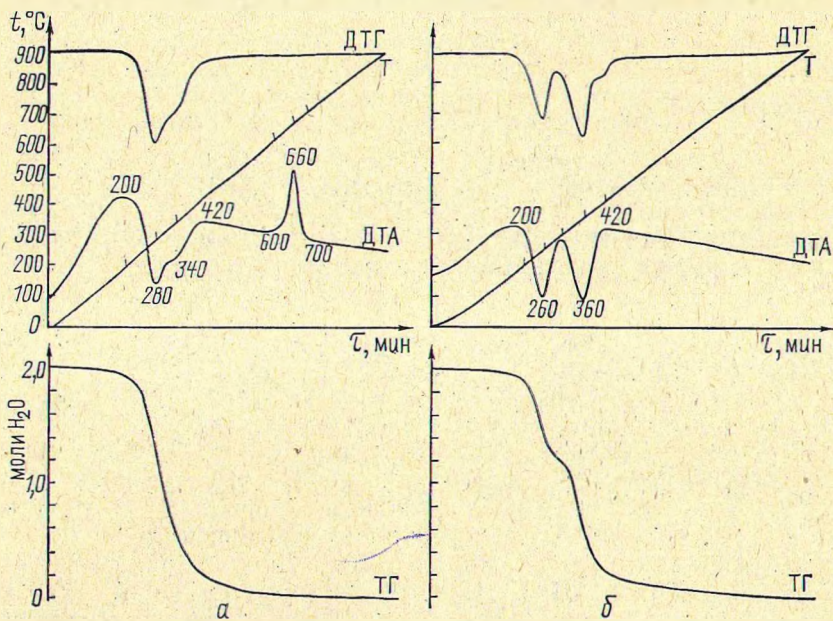


Рис. 1. Термограммы  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  моноклинной (а) и орторомбической (б) модификаций

тером связи двух молекул воды в их кристаллической решетке, что подтверждается результатами спектроскопического анализа.

Как видно из рис. 2 (кривая 1), ИК спектры моноклинного и орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  существенно отличаются в области валентных, деформационных и либрационных колебаний воды. ИК спектр моноклинного  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуется наличием широкой сложной полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в интервале  $2600\text{—}3800\text{ см}^{-1}$  и интенсивной полосы  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $1640\text{ см}^{-1}$ . В спектре орторомбического гидрата эта полоса расщеплена на две малоинтенсивные компоненты с частотами  $1610$  и  $1520\text{ см}^{-1}$ , а в области валентных колебаний ОН-групп ( $2200\text{—}3800\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается дополнительная узкая интенсивная полоса с максимумом  $3526\text{ см}^{-1}$ . Присутствие этой полосы в ИК спектре орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  авторы работ [1, 13] связывают с наличием ОН-групп, существование которых обусловлено протолитической диссоциацией одной из форм молекулярной воды в структуре исходного кристаллогидрата. Однако более поздние исследования соединений аналогичного структурного типа [14—16], показывающие, что в построении орторомбической решетки, так же как и моноклинной, вода участвует не в диссоциированной, а в молекулярной форме, ставят под сомнение правомерность отнесения высокочастотной полосы  $\nu_{\text{OH}}$  к структурным ОН-группам.

Резкие отличия в проявлении колебаний молекулярной воды в ИК спектрах исследуемых фосфатов индия наблюдаются при понижении температуры (рис. 2, кривая 2). В области валентных колебаний ОН-групп моноклинного гидрата появляются три интенсивные полосы с частотами  $2966$ ,  $3148$  и  $3258\text{ см}^{-1}$ , тогда как относительная интенсивность компонент полосы  $\nu_{\text{OH}}$  орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изменяется не-



значительно, что является, вероятно, следствием более жесткой локализации молекул воды в его кристаллической решетке. В интервале частот  $400-1000\text{ см}^{-1}$ , характерном для деформационных колебаний групп  $\text{PO}_2$  и либрационных колебаний воды, при охлаждении образцов в спектрах появляются дополнительные полосы, а также возрастают интенсивность и частота колебаний, проявляющихся в спектрах гидратов при комнатной температуре. Причем более существенные изменения при понижении температуры наблюдаются в спектре моноклинного

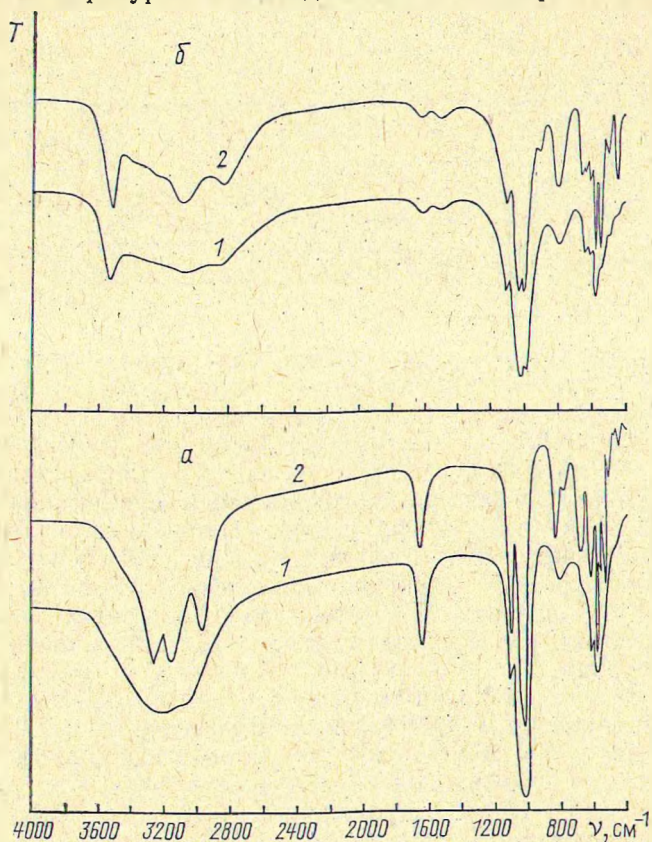


Рис. 2. ИК спектры моноклинного (а) и орторомбического (б)  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , снятые при комнатной температуре (1) и при охлаждении до температуры жидкого азота (2)

$\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на большую лабильность протонной подрешетки моноклинной модификации по сравнению с орторомбической.

На различное состояние воды в моноклинном и орторомбическом  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  указывает и форма резонансной линии спектра ПМР, представляющая собой суммарный контур пейковского дублета и узкого синглета, полосы которых перекрываются (рис. 3). Для разделения полученного спектра на составляющие (кривая 1) использовался анализ формы полосы поглощения протонов молекул воды с помощью атласа спектров ЯМР [17]. Второй момент широкой и узкой компонент спектра и их относительный вес определяли графически и по известной формуле Ван — Флека [18] оценивали наиболее вероятные межпротонные расстояния.

Количественные расчеты показали, что второй момент молекул воды моноклинной модификации составляет  $20,5\text{ Э}^2$  ( $R_{\text{H-H}}=1,61\text{ \AA}$ ), а орторомбической —  $22,2\text{ Э}^2$  ( $R_{\text{H-H}}=1,58\text{ \AA}$ ). Однако расстояние между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в моноклинном фосфате равно  $2,41\text{ \AA}$  ( $\beta=1,8\text{ Э}$ ), а в орторомбическом —  $2,33\text{ \AA}$  ( $\beta=2,2\text{ Э}$ ). Следовательно, несмотря на более близкое расположение молекул воды в орторомбическом образце, меж-



протонное расстояние в них меньше и соответствует межпротонному расстоянию в молекулах воды большинства кристаллогидратов, найденному методом ПМР [19]. Увеличение Н—Н расстояния в молекулах воды моноклинного  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть связано с сильной нагруженностью обеих ОН-связей молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в его кристаллической решетке. Это не противоречит данным [14—16] о структуре соединений типа  $\text{MPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , согласно которым атом водорода одной из молекул воды в орторомбической форме не связан водородной связью, в то время как

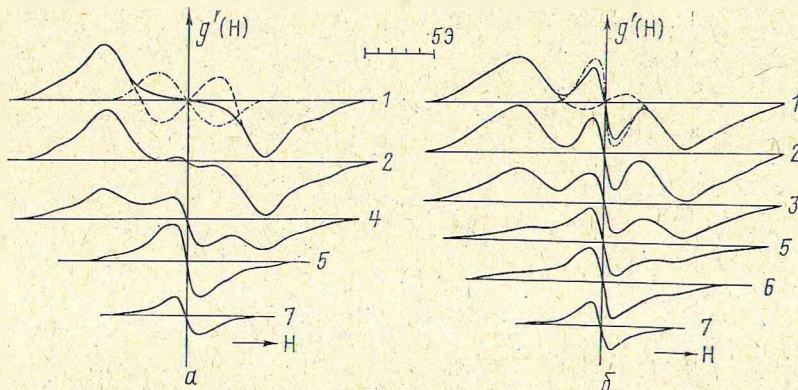


Рис. 3. Спектры ПМР моноклинного (а) и орторомбического (б)  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , термообработанных при 100 (1), 190 (2), 260 (3), 280 (4), 340 (5), 360 (6) и 510 °С (7)

в моноклинной модификации молекулы воды принимают равное участие в образовании водородных связей. Наличие сильных Н-связей и большая лабильность протонной подрешетки и обуславливают, вероятно, протекание процесса диссоциации молекул воды в моноклинном  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием и стабилизацией продуктов гидролитического распада при более низких температурах по сравнению с орторомбическим образцом.

Как видно из рис. 3, при температуре 190 °С спектры моноклинного и орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не изменяются. В спектрах образцов, прогретых при 280 и 260 °С соответственно, наблюдается уменьшение дублетной полосы поглощения без существенных изменений формы спектра. При 340 и 360 °С широкая компонента в спектрах отсутствует, а форма и интенсивность центральной полосы практически не изменяются. Относительная интенсивность этой компоненты невысока и составляет примерно 10% для моноклинной и 7,2% для орторомбической модификаций, что соответствует  $\sim 0,2$  моля  $\text{H}_2\text{O}$  при значении второго момента  $3,1 \text{ Э}^2$  ( $R_{\text{H-H}} \geq 2,2 \text{ \AA}$ ) и  $1,4 \text{ Э}^2$  ( $R_{\text{H-H}} \geq 2,5 \text{ \AA}$ ). Уменьшение ее интенсивности наблюдается только при 510 °С.

Согласно литературным данным, присутствие узкой линии в спектрах ПМР гидратов средних солей, параметры которой мало изменяются при дегидратации, связано либо с существованием в структуре протонных группировок, связанных определенным дипольным взаимодействием [20], либо с осуществлением динамического процесса обратимого переноса протона между минимумами потенциальной кривой водородной связи [8—10]. Полученные экспериментальные данные дают основание полагать, что узкая линия в спектрах ПМР моноклинного и орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  также обязана своим происхождением не изолированным протонам, а специфическому взаимодействию молекул воды с катионом и анионом, обусловленному наличием в гидратах сильной водородной связи.

Таким образом, анализ спектров ПМР показал, что в орторомбическом гидрате, так же как и в моноклинном, вода присутствует не в диссоциированной, а в молекулярной форме. Кроме того, в процессе дегидратации фосфатов происходит постепенное удаление кристаллиза-



ционной воды без существенных изменений в форме спектра, что свидетельствует о близком энергетическом состоянии обеих молекул воды в индивидуальных модификациях  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Если бы в орторомбическом образце содержались два типа молекул воды, сильно отличающихся по энергии связи, то при удалении одного из них следовало бы ожидать изменения формы дублетной полосы при уменьшении ее интенсивности. Отсутствие подобных изменений в спектре позволяет объяснить ступенчатую дегидратацию орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  тем, что частичное обезвоживание образца, вызывающее, вероятно, уменьшение размеров ячейки, как это наблюдается для некоторых гидратированных фосфатов Al [21], приводит к более жесткой локализации остаточной воды. Это сопровождается частичной диссоциацией и появлением в структуре кислых и основных групп при переходе водорода воды к аниону по линии Н-связи.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что специфическое проявление молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в ИК спектре орторомбического фосфата также связано не столько с отличием в величинах энергий связи, сколько с различным их окружением в кристаллической решетке. Действительно, согласно [3],  $\text{O}_{w_1}$  в дополнение к его взаимодействию с In и  $\text{O}_{w_2}$  образует только одну короткую связь с кислородом фосфата, равную 2,55 Å, тогда как  $\text{O}_{w_2}$  имеет три соседних кислорода фосфата. При указанной взаимной пространственной ориентации первой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и аниона один из ее атомов водорода может оставаться практически свободным, как это наблюдается у варисцита [15], в то время как другой участвует в образовании сильной водородной связи и колебания обеих ОН-групп могут рассматриваться как независимые [22]. Вследствие этого дополнительную полосу  $\nu_{\text{OH}}$  с частотой  $3526 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебанию не связанной водородной связью  $\text{O}_{w_1}-\text{H}(I)$  группы молекулы воды, а широкую сложную полосу в области  $2200-3800 \text{ см}^{-1}$  — к валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в образовании сильных Н-связей. Аналогичное объяснение появления высокочастотной полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в спектре орторомбического  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приведено в работе [8]. Диффузное поглощение в области  $1500-1700 \text{ см}^{-1}$  представляет собой суммарный контур деформационных колебаний искаженных молекул воды, различный характер взаимодействия которых с анионом приводит к различному изменению их колебательных характеристик.

### Summary

The water state of monoclinic and orthorhombic indium phosphate dihydrate has been investigated by means of differential thermal analysis, IR spectroscopy and proton magnetic resonance. On the basis of the obtained data, it has been determined that both in the monoclinic and orthorhombic hydrates, the water is present in the form of molecular  $\text{H}_2\text{O}$  in which  $R_{\text{H}-\text{H}}$  distances equal 1.61 Å and 1.58 Å, respectively.

It has been shown that differences in the bond character and water position in the monoclinic and orthorhombic structure lead to differences of their dehydration processes.

### Литература

1. Tarte P., Paques-Ledent M.-T. Spectra infrarouge et presence probable de l'ion hydroxonium dans des composés du type  $\text{XPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{XAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .— Bull. Soc. Chim. France, 1968, N 4, p. 1750—1756.
2. Paques-Ledent M.-T., Tarte P. Spectra infra-rouge et structure des composés  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .— Sp. Acta, 1969, v. 25, N 6, p. 1115—1125.
3. Mooney-Slater R. C. L. X-ray Diffraction Study of Indium Dihydrate and Isostructural Thallic Compounds.— Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1140—1146.
4. Mooney-Slater R. C. L. The Crystal Structure of Hydrated Gallium Phosphate of Composition  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .— Acta Cryst., 1966, v. 20, p. 526—533.
5. Дейчман Э. Н., Танапасв И. В., Ежова Ж. А., Палкина К. К. Исследование фосфатов индия.— Ж. неорган. материалы, 1970, т. 6, № 9, с. 1645—1649.
6. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Термическое разложение гидратов аморфного и кристаллического трехзамещенных ортофосфатов железа.— Ж. неорган. химии, 1972, т. 17, вып. 4, с. 934—939.

7. Макагун В. Н., Щегров Л. Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации.—Успехи химии, 1972, т. 41, вып. 11, с. 1937—1958.
8. Уголев И. И., Потапович А. К., Макагун В. Н. Состояние и динамика воды в поликристаллических двухводных фосфатах алюминия.—ДАН БССР, 1977, т. 21, № 3, с. 232—235.
9. Макагун В. Н., Уголев И. И., Потапович А. К. О связи между энтальпией процесса переноса протона и энергией водородной связи в твердых гидратах.—ДАН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 128—130.
10. Уголев И. И., Шнейерсон В. Л., Макагун В. Н. и др. Спектры ЯМР  $N^1$  аквакомплексов с сильной водородной связью.—ЖПС, 1980, т. 32, вып. 5, с. 928—932.
11. Дейчман Э. Н., Тананаев И. В., Ежова Ж. А., Кузьмина Т. Н. Фосфаты индия.—Ж. неорган. химии, 1968, т. 13, вып. 1, с. 47—49.
12. Сулейманов С. П. Запись широких линий на спектрофотометре ЯМР высокого разрешения.—Приборы и техника эксперимента, 1973, № 5, с. 526—527.
13. Харитонов Ю. Я., Дейчман Э. Н., Ежова Ж. А., Тананаев И. В. ИК спектроскопическое исследование ортофосфатов индия.—Ж. неорган. химии, 1974, т. 19, вып. 9, с. 2331—2336.
14. Kniep R., Mootz D. Metavariscite.—A Redetermination of its Crystal Structure.—Acta Crystallogr., 1973, v. 29, p. 2292—2294.
15. Kniep R., Mootz D., Vegas A. Variscite.—Acta Crystallogr., 1977, v. B33, p. 263—265.
16. Hawthorne F. C. The Hydrogen Positions in Scorodite.—Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 2891—2892.
17. Плетнев Р. Н. Спектры ЯМР кристаллогидратов.—Ж. физ. химии, 1974, т. 48, вып. 11, с. 2882.
18. Van-Vlek J. H. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals.—Phys. Rev., 1948, v. 74, N 5, p. 1168—1183.
19. Saffar L. M. Et. Study of the NMR Results in Some Crystalline Hydrates.—J. Chem. Phys., 1966, v. 45, N 12, p. 4643—4651.
20. Чуваев В. Ф., Газаров Р. Н., Спицын В. И. О состоянии воды в продуктах дегидратации сульфатов бериллия и алюминия.—Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 5, с. 1134—1137.
21. Болдог И. И., Голуб А. М., Калинин А. М. Строение и термическое разложение таранкита и его аналогов.—Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, вып. 2, с. 354—361.
22. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды.—М.: Наука, 1973, с. 72.

*Поступило в редакцию 02.06.81.*

УДК 539.194+547.541.112

*Л. И. Кожевина, Р. А. Макарова, В. И. Рыбаченко, Е. В. Титов*

## РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ ТОЛУОЛСУЛЬФОГАЛОГЕНИДОВ

В литературе неоднократно обсуждались колебательные спектры арилсульфогалогенидов [1—5], однако полной ясности в отнесении полос не достигнуто. Достаточно сказать, что имеются разногласия даже в отнесении валентных колебаний сульфогруппы, хотя их частоты и интенсивности широко используются для спектроструктурных корреляций и расчета геометрических параметров сульфонилсодержащих молекул [6—7]. Так, дублетную структуру полосы  $\nu_{SO_2}^s$  объясняют резонансом Ферми [5], давидовским расщеплением [8], наложением C—H-деформационных колебаний бензольного кольца [1]. Подобным же образом объясняют и мультиплетную структуру полосы  $\nu_{SO_2}^{as}$ . Валентному колебанию связи C—S в различных работах приписывают полосы как при 647, так и при 1070  $cm^{-1}$  [4, 1]. Трудности в отнесении полос поглощения сульфогалогенидов еще более возрастают при интерпретации колебательных спектров интересующих нас солей N-сульфониламмония [9], продуктов взаимодействия галоидангидридов сульфокислот с третичными аминами.

В настоящей работе на основании расчета нормальных колебаний и