

УДК 543.422+546.732'23

Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, В. Н. МАКАТУН, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ
**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ
В ГИДРАТАХ СЕЛЕНИТА КОБАЛЬТА**

Приведены результаты ИК спектроскопического исследования состояния воды в низших гидратах селенита кобальта. Для более надежной идентификации полос поглощения воды записаны спектры этих соединений при температуре жидкого азота и спектры их дейтероаналогов. Показано, что в ряду $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ моногидрат занимает обособленное положение и состояние воды в его структуре существенно отличается от такового как в $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и в $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, в то время как в двух последних состоянии воды имеет некоторое сходство.

Вопрос о возможности образования промежуточных соединений очень важен для понимания процессов дегидратации неорганических кристаллогидратов. Согласно [1], низшие гидраты, как устойчивые фазы, образуются при обезвоживании высших гидратов лишь при условии сходства их текстур.

Для сравнения состояния воды в различных гидратных формах селенита кобальта нами были изучены их ИК спектры поглощения в области $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Методика приготовления образцов для записи ИК спектров поглощения описана ранее [2].

Известно существование трех гидратов селенита кобальта: $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ [3, 4]. Сведения о структуре дигидрата и моногидрата ограничиваются приведенными Лидером и Гаттовым [3] параметрами элементарных ячеек этих гидратов. Данные о структуре $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ в литературе отсутствуют.

В работах [2, 5] приведены данные синтеза и изучена термическая диссоциация $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Их дейтеропроизводные были получены в аналогичных условиях с использованием растворов в тяжелой воде обезвоженных сульфата кобальта и селенита натрия.

ИК спектры поглощения $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ и их дейтероаналогов, записанные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, приведены на рис. 1, 2. Значения максимумов полос поглощения в спектрах этих соединений сведены в таблицу.

Особенностью спектроскопического проявления гидратной воды $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является наличие в ИК спектре поглощения (рис. 1, *в* — *е*) широкой интенсивной полосы с четырьмя максимумами (3440 , 3230 ; 3120 , 2950 (ν_{OH} 2860) см^{-1}) в области ν_{OH} и четко разделенного дублета (1630 и 1525 см^{-1}) в области $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ и четырех полос (844 , 800 , 770 и 595 см^{-1}) в области либрационных колебаний воды.

Каждый полиэдр иона кобальта в решетке $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как это следует из анализа структуры изоморфного дегидрата селенита цинка [6], включает в себя две структурно неравноценные молекулы воды, что, вероятно, обуславливает появление двух компонент частоты деформационного колебания воды. Одна из молекул воды расположена относительно иона металла на расстоянии, примерно равном сумме ковалентных радиусов ме-

Водные числа максимумов полос поглощения в ИК спектрах гидратов селенита кобальта (см⁻¹)

CoSeO ₃ ·2H ₂ O		CoSeO ₃ ·2D ₂ O		CoSeO ₃ ·H ₂ O		CoSeO ₃ ·HDO		CoSeO ₃ ·D ₂ O		CoSeO ₃ · ¹ / ₂ H ₂ O		CoSeO ₃ · ¹ / ₂ D ₂ O		Отнесение
20° С	'кр. N ₂	20° С	'кр. N ₂	20° С	'кр. N ₂	20° С	'кр. N ₂	20° С	'кр. N ₂	20° С	'кр. N ₂	20° С	'кр. N ₂	
3440	3435	3430	3435	3430	3435	3430	3430	3430	3430	3405	3470пл.	3430	3430	νOH
3230	3220		3380		3375									
3120	3150													
2950, 2860пл.	2835, 2855пл.	2585		2530, 2500	2539, 2560	2565		2565		3000				νOD
		2420		2512, 2488	2484	2490		2490						2525 2350
		2370		1680, 1640	1650	1640, 1652		1640, 1652						2266
		2240												1642, 1660
1630	1630	1495	1650, 1657	1418, 1435	1428, 1438	1420, 1435	1420, 1435	1420, 1435	1422, 1435					δH ₂ O
1525	1545	1140	1430, 1465	1200	1250, 1266	1205		1205	1204					ν(OH)
	1410пл.		1380, 1390	1175	1080, 1090	1139, 1150		1080, 1100	1130, 1140					δD ₂ O, δHDO
~912пл.				1080, 1095		792пл.			1078, 1100					ν(OD)
844	840													δCoOH
800	805													
~770пл.														
595	598	822	792	842	843	844	845	844	845					ν(H ₂ O)
820	820	821	728	746	745	750	745	750	750					ν _g Se—O
			845											
~706			762	665	662	668	662	668	666					ν _{as} Se—O
			695											
			678пл.											
675пл.														δCo—OD
			670пл.											
			598, 562											
495	500	575пл.	540, 522	575	585	580	585	580	590					ρ(D ₂ O)
		515	405	550	558	552	558	552	557					νCo—O(H ₂ O)
440пл.	515пл.	400		485	485	488	485	488	487					
				433	434	435	434	435	435					νCo—O
				453	455	456	455	456	455					
540пл.	457	460	468	453	455	456	455	456	455					δO—Se—O
				415пл.										

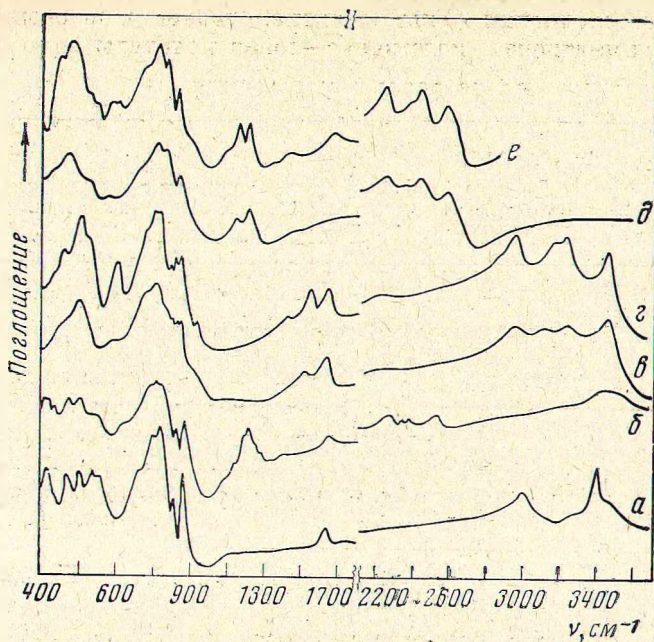


Рис. 1. ИК спектры поглощения $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{D}_2\text{O}$ (б), $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в — при 20°C , г — при $t_{\text{жN}_2}$) и $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (д — при 20°C , е — при $t_{\text{жN}_2}$)

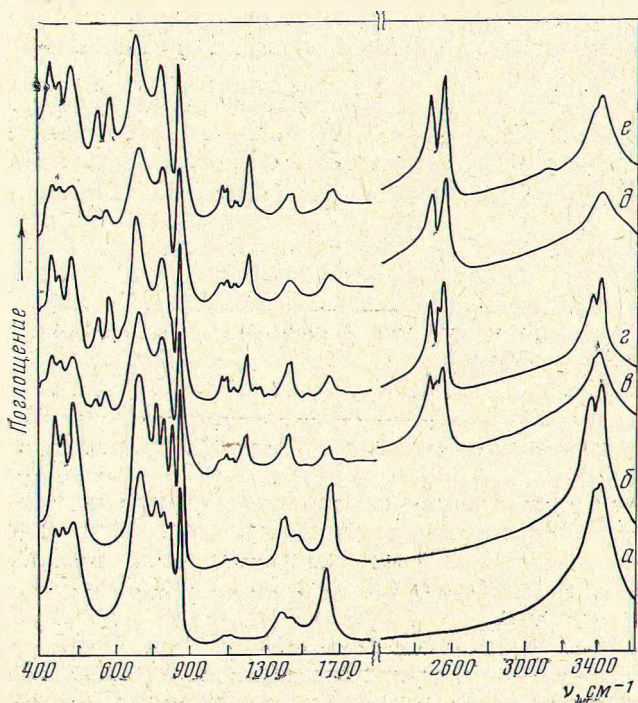


Рис. 2. ИК спектры поглощения $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{HDO}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$, записанные при 20°C (а, в, д) и при температуре жидкого азота (б, г, е) соответственно

талла и кислорода, и находится на почти одинаковом расстоянии от атомов кислорода селенитных групп (с углом, близким к тетраэдрическому) и нагружена симметрично. Расстояние второй молекулы воды от металла существенно больше при небольшом расстоянии $\text{HO} \dots \text{OSe} < (\sim 2,7 \text{ \AA})$, обусловленном образованием достаточно сильной водородной связи. Второй атом водорода этой молекулы воды по пространственным соображениям должен быть практически свободен. Таким образом, вторая молекула воды нагружена резко асимметрично и колебания двух ее OH -групп могут рассматриваться как независимые [7]. Тогда полосу при 3440 см^{-1} можно отнести к колебаниям «свободной» OH -группы, а полосу при 2950 см^{-1} считать связанной H -связью с OH -группой этой молекулы воды. Полосы при 3230 и 3120 см^{-1} , вероятно, обязаны проявлению ν_s и ν_{as} колебаний равномерно нагруженной молекулы воды.

Значительное смещение их от значения ν_0 может быть вызвано эффектом координации при условии образования не очень сильной H -связи [8].

С наличием двух неэквивалентных молекул воды в решетке $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и низкой ее симметрией связано, вероятно, и появление в спектре набора либрационных частот. Следует отметить высокую чувствительность этих полос к понижению температуры, что может служить удобным способом распознавания колебаний этого типа [9].

Сравнительно высокое значение частоты $\nu_{\text{Co-O}(\text{H}_2\text{O})}$ (495 см^{-1}), слабо чувствительной к дейтерированию ($\Delta\nu = 35 \text{ см}^{-1}$), может быть связано с относительно высокой степенью ковалентности связи $\text{Co-H}_2\text{O}$ [10].

Сравнительно небольшая ширина полосы ν_{OH} ($S_{1/2} \sim 250 \text{ см}^{-1}$) в ИК спектре поглощения $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а) и не очень сильное смещение максимумов этой полосы (3430 и 3390 см^{-1}) от значения ν_0 дают основание полагать, что молекулы воды в структуре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относительно изолированы и не образуют сильных водородных связей [11]. Низкочастотный сдвиг полосы ν_{OH} обусловлен, по всей вероятности, координацией молекулы воды катионом кобальта [8]. Наблюдаемая при 1650 см^{-1} сравнительно узкая полоса поглощения отвечает деформационному колебанию воды и подтверждает ее присутствие в молекулярной форме.

При охлаждении до температуры жидкого азота практически не меняются частоты ν_{OH} и $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, происходит лишь сужение полосы ν_{OH} ($S_{1/2} \sim 160 \text{ см}^{-1}$) и четкое разделение двух ее компонент, а также некоторое увеличение пиковой интенсивности полос ν_{OH} и $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$.

Расщепление полосы валентных OH -колебаний может быть связано как с проявлением ν_s и ν_{as} колебаний молекулы H_2O (C_{2v}), так и с асимметричной нагрузкой молекулы воды. Расщепление всех компонент полос ν_{OH} , $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (2488 – 2512 , 2530 – 2560 , 3420 – 3390 , 1428 – 1435 см^{-1}) в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ указывает на слабую асимметрию нагрузки молекулы воды в структуре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12].

Координация молекулы воды катионом кобальта приводит к появлению в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ частот либрационных колебаний при 792 и 722 см^{-1} , пиковая интенсивность которых резко увеличивается при понижении температуры, при этом частота первой из либрационных полос повышается до 810 см^{-1} . Учитывая, что при понижении температуры повышается, как показал Фукушима [13], частота маятникового колебания воды вследствие увеличения потенциального барьера для этого вида движения, частоту с максимумом 792 см^{-1} в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно отнести к маятниковому (ν_R) колебанию H_2O .

Неясным остается происхождение в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ группы полос в области 1200 – 1500 см^{-1} , хотя чувствительность к дейтерированию и понижению температуры однозначно указывает на принадлежность их к колебаниям OH -содержащих групп.

Исходя из анализа смещения частот при дейтерировании, их поведения при глубоком охлаждении, к колебаниям SeO_3^{2-} -аниона можно отнести полосы с максимумами при 455 , 665 , 750 и 844 см^{-1} в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

и 457, 710, 758 и 822 см^{-1} — $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемое в спектрах этих гидратов число полос SeO_3^{2-} -аниона больше ожидаемого для симметрии C_{3v} [14] и соответствует понижению симметрии селенит-аниона до C_s [15].

Анализ ИК спектра $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналога (рис. 1, а, б) показывает, что состояние воды в структуре этого соединения существенно иное, чем в $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Наличие одной полосы в области $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (1640 см^{-1}) свидетельствует о том, что все молекулы воды в решетке $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ структурно равнозначны. Наличие двух полос поглощения (3405 и 3000 см^{-1}) в области ν_{OH} можно объяснить, предположив возможность асимметричной нагрузки молекулы воды и, как следствие, независимость проявления колебаний двух ОН-групп молекулы воды. При этом более низкая частота должна соответствовать проявлению колебания сильно нагруженной ОН-связи, а более высокая — слабо нагруженной ОН-связи.

Значения частот либрационных колебаний воды в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ намного ниже (~ 665 и 536 см^{-1}), чем для соответствующих колебаний в спектрах $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Число полос и положение их максимумов, относящихся к колебаниям SeO_3^{2-} -аниона, в спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ($868, 816, 738, 708$ и, вероятно, $415, 436$ (пл.) см^{-1}) не отвечает понижению симметрии аниона SeO_3^{2-} от C_{3v} до C_s , а связано, вероятно, с присутствием в кристалле неэквивалентных SeO_3^{2-} -групп, вызванных снижением позиционной симметрии кристалла [14].

Ряд полос в области $450\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ ($470, 500, 555 \text{ см}^{-1}$), положение которых при дейтерировании не меняется, можно предположительно отнести к колебаниям типа $\text{Co} - \text{O}$. Очень высокие для такого вида колебаний значения максимумов этих полос могут быть вызваны сильно ковалентным характером связи $\text{Co} - \text{O}$ в $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в ряду $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ моногидрат занимает обособленное положение и состояние воды в его структуре существенно отличается от такового как в $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и в $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, в то время как в двух последних состоянии воды имеет некоторое сходство.

Сопоставляя полученные данные о состоянии воды в различных гидратных формах селенита кобальта с результатами исследования реакций дегидратации этих соединений [2, 5], показавшими, что при дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно не образуются $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ни $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что такая «непроемственность» в ряду гидратов селенита кобальта связана с существенно различным состоянием воды в этих соединениях.

Литература

1. I. J. Bear, W. G. Mumme. *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1572 (1969).
2. В. В. Печковский, В. Н. Макагун, Р. Я. Мельникова. *Ж. неорганической химии*, **18**, 2033 (1973).
3. O. J. Lieder, G. Gattow. *Naturwiss.*, **54**, 443 (1967); **56**, 460 (1969).
4. V. Boutzoureaou. *Ann. Chim. Phys.*, **18**, 309 (1889).
5. В. Н. Макагун, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский, *Изв. АН БССР, сер. химия*, № 1 (1974).
6. В. Ф. Гладкова, Ю. Д. Кондрашов. *Кристаллография*, **9**, 189 (1964).
7. Г. В. Юхневич. *Оптика и спектроскопия*. Сб. статей, М.—Л., изд-во АН СССР, 1963, т. 2, стр. 223.
8. G. Zundel, A. Murr. *Z. phys. Chem.*, **54**, 59 (1967).
9. D. M. Adams, P. J. Lock. *J. Chem. Soc.*, **A**, 2801 (1971).
10. J. Nakagawa, T. Shimanouchi. *Spectrochim. acta*, **20**, 429 (1964).
11. L. J. Bellamy, A. J. Owen. *Spectrochim. acta*, **25A**, 329 (1969).
12. G. Brink, M. Falk. *Canad. J. Chem.*, **48**, 2096 (1970); *Spectrochim. acta*, **27A**, 1841 (1971).
13. K. Fukushima. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 372 (1971).
14. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.
15. A. Simon, R. Paetzold. *Z. Electrochem.*, **64**, 209 (1960).