

В. Н. МАКАТУН, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, М. Л. АФАНАСЬЕВ

О ДИССОЦИАЦИИ КООРДИНИРОВАННОЙ ВОДЫ В ТВЕРДЫХ ГИДРАТАХ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 29 V 1973)

Экспериментальные данные о частичном или полном разложении солей при глубокой дегидратации многих неорганических гидратов можно объяснить, исходя из возможности переноса протона по линии сильной водородной связи⁽¹⁾, причем этот процесс должен иметь динамическую природу: в гидратах с осложненным течением реакции дегидратации должно существовать некое равновесие, которое формально можно описать в терминах процесса диссоциации молекулярной воды. Увеличение степени диссоциации воды реально будет соответствовать увеличению концентрации делокализованных по линии Н-связи протонов. Поскольку перескок протона между двумя минимумами потенциальной кривой Н-связи осуществляется через потенциальный барьер, то концентрация делокализованных протонов должна обратимо возрастать с ростом температуры. Изучение температурной зависимости спектров п.м.р. гидратов может дать определенную информацию о возможности такого процесса.

В данной работе измерены спектры п.м.р. двухводных селенитов ряда *d*-элементов первого переходного периода. Изучение термического разложения этих солей показало, что при глубокой дегидратации селенитов кобальта, никеля и меди⁽²⁾ наблюдается частичный распад селенит-аниона с выделением SeO_2 , однако в случае солей Zn и Mn этого процесса не происходит. Спектры п.м.р. твердых гидратов записывались в интервале температур -110 – $+160^\circ\text{C}$ на спектрометре JNM-3H-60 на частоте 49 и 35 Мгц и на модифицированном спектрометре РЯ-2301 на частотах от 13 до 40 Мгц с амплитудой модуляции не более 1 э.

Синтез исходных образцов проводили по методикам^(3, 4), образцы идентифицировались методами химического, термического, рентгенофазового анализов и методом и.-к. спектроскопии.

Типичные спектры исследуемых соединений, записанные при комнатной температуре, и температурные изменения спектра $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1.

Спектр $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой дублет, характерный для гидратов со слабым межмолекулярным взаимодействием, форма и ширина ко-

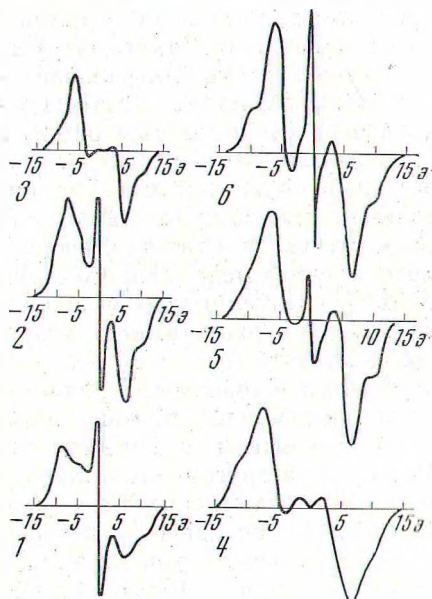


Рис. 1. Спектры п.м.р. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) и температурные изменения спектра п.м.р. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4 – -103°C ; 5 – -20°C ; 6 – 103°C . Спектры 1, 2 записаны на частоте 13 Мгц, 4–6 – 35 Мгц

торого практически не зависят от температуры. Рассчитанные по (5) второй момент ($S_2=23 \text{ э}^2$) и межпротонное расстояние ($r=1,61 \text{ \AA}$) также типичны для гидратов с жестко связанными молекулами воды.

В отличие от $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, спектры селенитов меди, никеля и кобальта состоят из двух компонент — широкой и узкой. Широкая компонента спектра имеет вид дублета, характерного для фиксированной молекулы

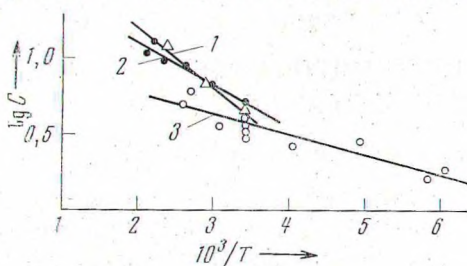


Рис. 2. Изменения логарифма относительной процентной концентрации делокализованных протонов в зависимости от обратной температуры для $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)

воды и искаженного вследствие влияния парамагнитных ионов. Ширина дублета и степень его искажения возрастают с понижением температуры и увеличением магнитного поля и числа неспаренных d -электронов элемента. Для солей меди характер спектра почти не зависит от частоты, в то время как для селенита марганца даже на низких частотах спектр искажен очень сильно и анализ его затруднен.

Интенсивность центральной узкой линии с повышением температуры обратимо возрастает. Независимость от температуры полуширины линии (большой величины модуляции) и ее паличие при температурах $< -100^\circ$, а также отсутствие изменений в широкой части спектра не позволяют связать появление этой линии с приобретением частью молекул воды вращательных или поступательных степеней свободы. Наличие подвижности воды отвергается также имеющимися данными о состоянии воды в дигидрате селенита меди (6) и его структуре (7), поскольку вода в решетке координирована ионом меди и одновременно участвует в образовании весьма сильной Н-связи с ионом SeO_3^{2-} (расстояние $R_{\text{O} \dots \text{O}} = 2,59 \text{ \AA}$, энергия $E \sim 17 \text{ ккал/моль}$).

Наиболее вероятной причиной появления в спектре узкой компоненты является движение протона воды по линии сильной Н-связи. При этом в одном крайнем положении существует молекула воды, возмущенная Н-связью; в другом — группы типа $\text{M}-\text{OH}$ и $\text{Se}-\text{OH}$, протоны которых и обуславливают появление узкой линии спектра. Рассчитанное по интегральной интенсивности спектров отношение количества протонов, вызывающих появление узкой линии, к общему количеству протонов изменяется от 0,015 при -110° до 0,05 при $+103^\circ$ в случае $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При одинаковой температуре относительная интенсивность узкой линии у частично дегидратированных образцов выше, чем у исходного гидрата. На рис. 2 приведена зависимость логарифма относительной интегральной интенсивности узкой линии от обратной температуры.

Если считать, что вклад протонов групп M^+-OH и HSeO_3^- в узкую линию одинаков и пренебречь изменением концентрации молекулярной воды, то из угла наклона прямой (рис. 2) может быть рассчитана энтальпия процесса переноса протона, характеризующая высоту потенциального барьера процесса. Полученные значения $(3,5; 2,6; 1,5) \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ для $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно качественно согласуются с тем, что для таких коротких Н-связей высота потенциального барьера не должна быть большой.

Пропорциональная энергии и длине Н-связи разность частот колебаний «свободной» и связанной Н-связью ОН-групп одной и той же молекулы воды для дигидратов селенитов Co , Ni и Cu соответственно равны 500, 540 и 630 см^{-1} , т. е. высота потенциального барьера переноса протона обратно пропорциональна энергии Н-связи. Сильное влияние неспаренных d -элект-

ронов Ni, Co на спектр п.м.р. не позволяет уверенно провести количественное сравнение абсолютных концентраций делокализованных протонов в указанных гидратах и сопоставить их с наблюдаемыми в эксперименте степенями распада аниона при дегидратации, хотя качественное соответствие этих величин достаточно отчетливо; разрушение аниона имеет место лишь в тех гидратах, где регистрируются делокализованные протоны, и максимальная его степень (~16 мол.%) наблюдается в селените меди, в котором высота барьера минимальна.

Таким образом, сопоставление характеристик процессов дегидратации с температурными изменениями состояния воды в гидрате, найденными из спектров п.м.р., показывает, что первой стадией диссоциативного процесса обезвоживания является перенос протона к аниону по линии Н-связи. Необходимым условием для этого является достаточно сильная Н-связь, поэтому осложнению реакций дегидратации процессами диссоциации следует ожидать для гидратов полей с сильно поляризующими электроноакцепторными катионами и анионами с сильными протоноакцепторными способностями.

Авторы выражают признательность А. Г. Луидину за полезные обсуждения.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступило
29 V 1973

Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Академии наук СССР
Красноярск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Мака тун, Л. Н. Щегров, Усп. хим., 41, в. 11, 1937 (1972). ² В. Н. Мака тун, В. В. Печковский, В. М. Горяев, Сборн. Общая и прикладная химия, Минск, 1970, в. 2, стр. 184. ³ В. Г. Чухланцев, ЖНХ, 1, в. 10, 2300 (1956). ⁴ З. Л. Лещинская, Н. М. Селиванова и др., Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 8, № 5, 577 (1963). ⁵ V. Pedersen, Acta chem. scand., 22, № 2, 444 (1968). ⁶ В. Н. Мака тун, В. В. Печковский и др., Журн. прикл. спектроскоп., 12, № 3, 497 (1970). ⁷ G. Gattow, Acta crystallogr., 11, 377 (1958).