

УДК 535.343

Е. Д. Дзюба, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Для выяснения ряда особенностей процессов, протекающих при термической дегидратации однозамещенных ортофосфатов кобальта и никеля [1, 2], в данной работе были получены и исследованы инфракрасные спектры поглощения исходных кристаллогидратов указанных металлов и продуктов их дегидратации.

Процесс обезвоживания кристаллогидратов в значительной мере зависит от состояния воды, входящей в их состав. Имеются работы по изучению состояния воды в кристаллогидратах сульфатов и хлоратов кобальта и никеля [3—5]. В большинстве спектров поглощения фосфатов некоторых металлов [6, 7] в области валентных колебаний ОН-групп отсутствуют частоты выше 3450 см^{-1} , что, по мнению авторов [6, 7], указывает на участие всех ОН-групп в образовании системы водородных связей.

Согласно данным [8], в структуре исходного кристаллогидрата $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ существует несколько видов воды, характеризующихся различными энергиями образования межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.

По данным протонного магнитного резонанса [9], содержащиеся в фосфатах никеля и кобальта (средних и однозамещенных) ионы водорода находятся не менее чем в трех состояниях, отвечающих подвижной воде, кристаллизационной и гидроксильным группам.

В данной работе исследовали кристаллогидраты $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продукты их дегидратации. Обезвоживание образцов при различных температурах проводили по методике, описанной ранее [8].

Инфракрасные спектры поглощения¹ были записаны на спектрофотометре ИКС-14А в области $450\text{—}3600\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с бромистым калием. Концентрация исследуемого вещества составляла 0,5% по весу.

В спектре исходного кристаллогидрата $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается довольно интенсивная широкая полоса поглощения с тремя максимумами при 3320, 3150 и 2930 см^{-1} и слабая полоса при 2300 см^{-1} .

Наличие широкой полосы с тремя максимумами, смещенными в низкочастотную область, свидетельствует о том, что молекулы воды в этом кристаллогидрате образуют различные по силе водородные связи. Зная частоты валентных колебаний ОН-групп координированных молекул воды, можно рассчитать энергию этих водородных связей. Согласно дан-

¹ ИК спектры поглощения сняты инженером Косаревой Е. Д.

ным [10], энергия образуемой водородной связи пропорциональна смещению частоты валентного колебания OH-группы:

$$\frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}_0} = -\rho \varepsilon / D,$$

где $\Delta \bar{\nu}$ — смещение частоты под действием водородной связи; $\bar{\nu}_0$ — частота валентных OH-колебаний в изолированной молекуле воды, равная 3750 см^{-1} [11]; ρ — коэффициент пропорциональности; D — энергия диссоциации OH-связи в изолированной молекуле H_2O ($\rho/D = 4,06 \cdot 10^{-3} \text{ кдж}^{-1}$); ε — энергия водородной связи.

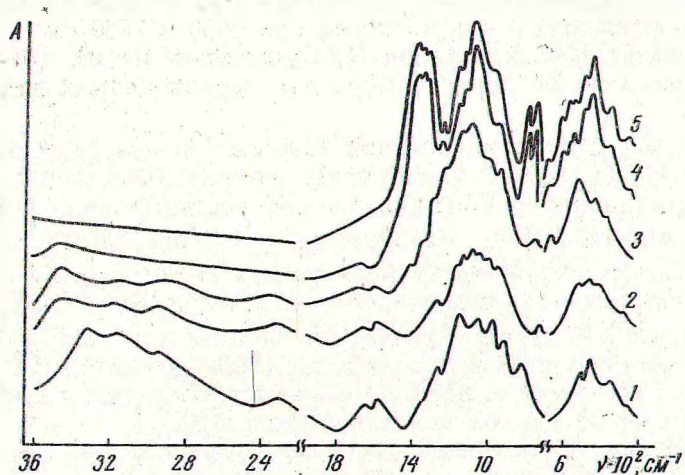


Рис. 1. ИК спектры поглощения $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его дегидратации при температуре 120 (2), 340 (3), 450 (4), 810°C (5)

Эта зависимость была использована для оценки энергии водородной связи. По смещению частот 3320 и 2930 см^{-1} вычисленные значения последней составили $28,2$ и $53,9 \text{ кдж/связь}$ соответственно.

Отсутствие полосы поглощения в области 3600 см^{-1} свидетельствует о том, что все молекулы воды кристаллогидрата участвуют в образовании того или иного типа водородной связи.

Первый из максимумов (3320 см^{-1}) на спектре поглощения (см. рис. 1) можно отнести к OH-колебаниям молекул воды, участвующих, по-видимому, в образовании межмолекулярных водородных связей ($28,2 \text{ кдж/связь}$).

Значительное смещение полосы поглощения при 2930 см^{-1} ($\Delta \nu = 820 \text{ см}^{-1}$) указывает на возможность образования довольно прочной водородной связи ($53,9 \text{ кдж/связь}$), которая существует, вероятно, между атомом кислорода фосфатного аниона и водорода молекулы воды, координированной катионом кобальта. Это предположение основано на том, что кобальт является сильным катионом-комплексообразователем, а фосфатный анион несет избыточный отрицательный заряд. Молекулы воды, попав в поле катиона, поляризуются. При этом ионы H^+ оттягиваются отрицательно заряженными фосфатными анионами, а группы OH^- в свою очередь тяготеют к Co^{2+} . В результате этого происходит протолитическая диссоциация молекул воды [12].

Сильная поляризация связи O — H в молекулах воды, координированных катионом, и образование прочных водородных связей между

молекулами воды и анионом в группах $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O} \dots \text{OPO}_3\text{H}_2^-$ приводит к значительному смещению полос валентных ОН-колебаний в спектре $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Расстояние $R_{\text{O} \dots \text{O}}$ между атомами кислорода фосфатного аниона и воды, ориентировочно рассчитанное по эмпирическому уравнению $\Delta\nu = 4,43 \cdot 10^3 (2,84 - R)$, составляет 2,65 Å и подтверждает возможность образования прочной водородной связи [11].

Таким образом, полосу поглощения 2930 см^{-1} следует отнести к ОН-колебаниям в группе $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O} \dots \text{OPO}_3\text{H}_2^-$.

Полоса поглощения 3150 см^{-1} также связана с колебаниями H_2O , но природа ее однозначно не установлена.

В области деформационных колебаний H_2O на спектре наблюдается расщепленная полоса с максимумами при 1650 и 1580 см^{-1} . Расщепление деформационного колебания H_2O указывает на то, что в решетке гидрата находятся по крайней мере два неравноценных вида молекул воды [13].

Слабую полосу поглощения при 2300 см^{-1} и полосу 1265 см^{-1} на спектре $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно приписать валентному ОН- и плоскостному деформационному РОН-колебаниям соответственно [14].

Спектр аниона H_2PO_4^- сложный, имеет много полос поглощения. Обусловлено это низкой симметрией аниона H_2PO_4^- , что и приводит к расщеплению основных полос поглощения тетраэдра PO_4 . Однако, согласно данным [6], характеристические частоты колебаний иона H_2PO_4^- достаточно четко проявляются в областях $1200-900 \text{ см}^{-1}$ и $650-300 \text{ см}^{-1}$.

Частота с максимумом 820 см^{-1} относится, очевидно, к маятниковому колебанию координационно связанной воды [15].

Таким образом, предлагается следующее отнесение наблюдаемых в спектре $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полос поглощения (частота в см^{-1}): $3320, 3150, 2930 - \nu_{\text{OH}}$; $2300 - \nu_{\text{OH}}(\text{РОН})$; $1650, 1580 - \delta_{\text{H}_2\text{O}}$; $1265 - \delta_{\text{РОН}}$; $1150, 1050 - \nu_{\text{асPO}_2}$; $970, 920 - \nu_{\text{сPO}_2}$; $820 - r_{\text{H}_2\text{O}}$; $555, 530 - \delta_{\text{асPO}_2}$; $475, 440 - \delta_{\text{сPO}_2}$.

По мере обезвоживания $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состав продуктов дегидратации усложняется. Это наблюдается и в ИК спектрах (см. рис. 1). Так, на первой стадии дегидратации в спектре уширяются полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Частота 3320 см^{-1} смещается до 3450 см^{-1} . Исчезает полоса поглощения при 820 см^{-1} , относящаяся к маятниковому колебанию H_2O . Спектр фосфатного аниона становится диффузным. При 950 и 720 см^{-1} появляются новые полосы поглощения, характеризующие асимметричное и симметричное колебания групп РОР в анионе P_2O_7 , что соответствует [16].

Спектр образца, наиболее сложного по своему составу (см. рис. 1, кривая 3), уширяется до 1500 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в составе продуктов дегидратации смеси конденсированных фосфатов.

Наличие в спектре частоты 1390 см^{-1} , характеризующей колебания групп РОН в конденсированных фосфатах [17], служит доказательством, что образовавшиеся полифосфаты являются кислотами.

Присутствие триметафосфата кобальта кольцевого строения в продуктах дегидратации отмечается на спектре появлением полос поглощения при 930 и 635 см^{-1} (частота 635 см^{-1} характеризует колебания гексагонального цикла [17]). Для циклического тетраметафосфата кобальта характерно обнаруженное на спектре поглощение в области $1340-1215 \text{ см}^{-1}$ и дублет $748-720 \text{ см}^{-1}$.

Полное удаление воды при обезвоживании $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связано с исчезновением полос поглощения, принадлежащих воде (см. рис. 1, кривая 5). На спектре этого образца присутствуют полосы поглощения при 1340, 1315, 1290, 1215, 1130, 1100, 1050, 930, 748—720, 590, 575, 560, 530, 515, 465 см^{-1} , которые указывают, что конечным продуктом дегидратации $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются метафосфаты (тримета- и тетрамета-) циклического строения [17, 18].

В спектре исходного кристаллогидрата $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 1) в области валентных колебаний OH-групп наблюдается широ-

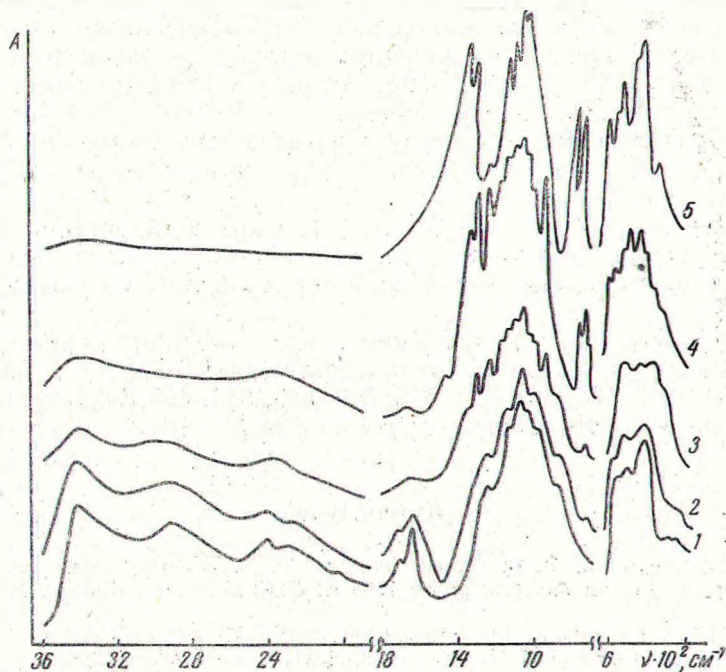


Рис. 2. ИК спектры поглощения $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его дегидратации при температуре 190 (2), 360 (3), 380 (4), 630°C (5)

кая полоса поглощения с нечетко выраженными максимумами при 3420, 2925, 2400 и 2300 см^{-1} .

Аналогично, как и в спектре $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, первый из максимумов (3420 см^{-1}) можно отнести к проявлению OH-колебаний в молекулах воды, координированных ионом Ni^{2+} . Величина межмолекулярной водородной связи, рассчитанная по приведенному выше уравнению, равна 21,7 кдж/связь . Второй максимум (2925 см^{-1}) можно отнести к OH-колебаниям в молекулах воды, координированных катионом никеля и образующих с кислородом фосфатного аниона прочную водородную связь (54 кдж/связь). Две другие полосы поглощения на спектре (2400, 2300 см^{-1}) по данным [19, 20] связаны, очевидно, с проявлением валентных OH-колебаний в группах POH.

Интересно выяснить наличие поглощения при 1715 см^{-1} , которое, согласно данным [21], позволяет предположить образование иона гидроксония (H_3O^+) за счет сильной внутримолекулярной водородной связи. Слабое поглощение в области 2150 см^{-1} также можно отнести к характеристическим колебаниям гидроксониевой группы. На образование иона гидроксония в гидратированных кислых солях указывается также в работе [22].

В области поглощения фосфатного аниона наблюдаются частоты, характерные для групп POH и PO_3 .

Таким образом, предлагается следующее отнесение частот, наблюдаемых в спектре $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (частоты в см^{-1}): 3420, 2925 — ν_{OH} ; 2400, 2300 — $\nu_{\text{OH}}(\text{POH})$; 2150, 1715 — δ_{OH_2} ; 1645 — $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$; 1240 — δ_{POH} ; 1120, 1075 — $\nu_{\text{as PO}_3}$; 1030, 970, 885 — ν_{sPO_3} ; 575, 550, 505 — δ_{asPO_3} ; 440, 420 — δ_{sPO_3} .

Изменение состава продуктов, получаемых в процессе термического обезвоживания $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах, ведет к изменению ИК спектров поглощения. Так, образование пирофосфата никеля связано с появлением в спектре (см. рис. 2, кривая 2) полосы поглощения при 715 см^{-1} , которая характеризует симметричное колебание мостика POP в пирофосфатном анионе.

Наиболее сложному по составу образцу, полученному при 360° [1], соответствует наиболее широкий диффузный спектр (см. рис. 2, кривая 3).

Отщепление воды из $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации приводит вначале к уширению и уменьшению интенсивности полос поглощения, принадлежащих группам OH и H_2O , а затем к полному исчезновению их в спектре.

Спектр образца, полученного при полном обезвоживании $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержит полосы поглощения 1320, 1290, 1210, 1117, 1093, 1040, 1018, 740, 716, 590, 575, 560, 525, 510, 465 см^{-1} , принадлежащие циклическому тетраметафосфату никеля [17, 18].

Литература

1. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Материалы научно-техн. конфер. по итогам научных работ 1968 г., БТИ им. С. М. Кирова. Минск, 1969, стр. 199.
2. E. Thilo, I. Grunze. Zs. anorg. Chem., **290**, 5—6, 209, 1957.
3. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева. ДАН СССР, **148**, 86, 1963.
4. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева. В сб.: «Водородная связь». М., 1964, стр. 144.
5. Т. Г. Баличева, С. Н. Андреев. ЖСХ, **5**, 29, 1964.
6. D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe. J. Chem. Soc., № 2, 493, 1954.
7. J. V. Pustinger, W. T. Cave, M. L. Nielsen. Spectrochim. Acta, **11**, 909, 1959.
8. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. ДАН СССР, **184**, 391, 1969.
9. В. В. Манк, А. Г. Брехунец, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. ЖПС, **12**, 913, 1970.
10. Н. Д. Соколов. УФН, **57**, 205, 1955.
11. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М., «Мир», 1962, стр. 82.
12. В. И. Семишин. ЖНХ, **8**, 130, 1963.
13. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, А. П. Таранов. Радиохимия, **6**, 559, 1964.
14. A. C. Charman, L. E. Thirlwell. Spectrochim. Acta, **20**, 937, 1964.
15. J. Gamo. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 760, 1961.
16. W. Bues, H. W. Gehrke. Zs. anorg. allgem. Chem., **288**, 291, 195, 1956.
17. M. Viltang. Mikrochim. Acta, **1**, 1, 1964.
18. Э. В. Полетаев, Ю. А. Кушников, А. Е. Шаламов. Минеральные удобрения и природные соли Казахстана. Труды ИХН КазССР, **16**, 99, 1967.
19. Г. П. Ставицкая, Я. И. Рыский. Опт. и спектр., **10**, 343, 1961.
20. R. Blinc, D. Hadzi. Molec. Phys., **1**, 391, 1958.
21. Г. В. Юхневич. Успехи химии, **32**, 1397, 1963.
22. А. В. Карякин, Г. А. Мурадова. ЖФХ, **42**, 2735, 1968.