

УДК 535.34:661.882

Е. Д. Дзюба, В. В. Печковский, Г. И. Салонец

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФОСФАТОВ ТИТАНА

Одним из способов получения пирофосфата титана, который может быть использован в качестве пигмента [1], является метод термической дегидратации  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . С целью выяснения химизма обезвоживания  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при получении  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  в данной работе с помощью метода ИК спектроскопии изучено состояние воды в исходном гидрате и исследовано ее поведение при нагревании  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В литературе [2, 3] имеются сведения, что  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в кристаллическом состоянии характеризуется псевдогексагональной симметрией и слоистым строением. Данных по изучению состояния воды в  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также инфракрасного спектра поглощения индивидуального  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в литературе не обнаружено.

Исходный кристаллический  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  был получен по методике, описанной в работе [4]. Синтезированный продукт, согласно данным химического и рентгенофазового анализов, соответствует составу  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

ИК спектры поглощения в области  $3800\text{--}400\text{ см}^{-1}$  были записаны на спектрофотометре UR-20. Концентрация исследуемого вещества в таблетках из КВг составляла 1,5—2,0% по весу.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке и в табл. 1, показывают, что спектр исходного  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  довольно сложный. Для интерпретации частот спектра нами был синтезирован дейтерированный двухзамещенный ортофосфат титана, ИК спектр которого представлен на рисунке (кривая 1).

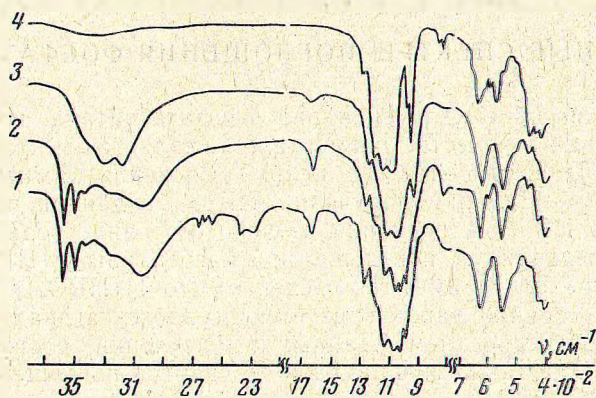
Значение изотопического коэффициента (табл. 2), определяемое как отношение частот колебаний ОН-группы к ОД-группе, соответствует замещению водорода на дейтерий. Сдвиг частот при дейтерировании позволяет однозначно отнести полосы поглощения (табл. 2) к колебаниям ОН-групп и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в целом.

В области валентных ОН-колебаний в спектре исходного  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рисунок, кривая 2) проявляется интенсивный дублет при  $3565$  и  $3490\text{ см}^{-1}$ , который, по всей вероятности, относится к валентным ОН-колебаниям ( $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$ ) молекулы кристаллизационной воды. Довольно высокие значения частот в дублете указывают, что в структуре  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  молекула воды связана слабыми водородными связями и носит цеолитный характер. При нагревании исходного образца до  $340^\circ\text{C}$ , по данным термогравиметрического анализа, удаляется один моль  $\text{H}_2\text{O}$ , что сопровождается исчезновением в ИК спектре дублета  $3565\text{--}3490\text{ см}^{-1}$  (кривая 3).

Так как двухзамещенные фосфаты титана и циркония изоструктурны [4] и межслоевые расстояния у них практически одинаковы, то по аналогии со структурой  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5] схематично структуру  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  можно представить следующим образом. Слой как дву-



мерная бесконечная молекула состоит из атомов титана, расположенных в одной плоскости. Каждый атом титана октаэдрически окружен шестью атомами кислорода от разных групп  $\text{HPO}_4$ . В группе  $\text{HPO}_4$  три атома кислорода связаны с тремя различными атомами титана, а четвертый атом кислорода, имеющий связь с ионом водорода ( $\text{P—O—H}$ ), направлен в сторону соседнего слоя. Два близлежащих слоя между собой соединяют водородные связи, образуемые анионами  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Последовательность упаковки такова, что группы  $\text{HPO}_4$  соседних слоев располагаются не друг над другом, а в шахматном порядке, создавая таким



ИК спектры поглощения  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2), его дейтероаналога (1) и продуктов дегидратации при  $340$  (3) и  $1000^\circ\text{C}$  (4)

образом цеолитные полости. В них и удерживаются молекулы кристаллизационной воды за счет  $\text{H}$ -связей, энергия которых составляет в среднем  $2,9 \text{ ккал/связь}$ . Относительно небольшая величина энергии водородной связи, рассчитанная по смещению  $\nu\text{OH}$ -колебаний [6], подтверждает, что в структуре  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  гидратная вода связана слабо.

Если, учитывая слоистую структуру исходного фосфата титана, принять, что первый дифракционный максимум на рентгенограмме  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отвечает расстоянию между слоями [5], то при удалении кристаллизационной воды это расстояние уменьшается только на  $\sim 0,03 \text{ нм}$  (от  $0,77$  до  $0,74 \text{ нм}$ ), т. е. потеря гидратной воды не приводит к значительным изменениям структуры исходного кристаллогидрата.

Деформационному колебанию молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) в спектре кристаллогидрата  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рисунок, кривая 2) отвечает частота  $1625 \text{ см}^{-1}$ . При дейтерировании она смещается до  $1430 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1), что свидетельствует о неполном замещении водорода на дейтерий в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. образуется НДО [7].

В области более низких частот в спектре исходного  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (кривая 2) полосу поглощения  $725 \text{ см}^{-1}$  следует, по-видимому, отнести к крутильным колебаниям молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Дейтерированием не удалось однозначно подтвердить, что указанная полоса относится к  $\text{H}_2\text{O}$ , так как при смещении она попадает в область деформационных колебаний аниона  $\text{HPO}_4^{2-}$  и на спектре наблюдается только уширение полосы в области  $480\text{—}575 \text{ см}^{-1}$ . Но частота  $725 \text{ см}^{-1}$  отнесена к молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  и на том основании, что удаление кристаллизационной воды из исходного образца при нагревании приводит к исчезновению указанной полосы.

Наряду с дублетом в области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп наблюдается более слабая полоса поглощения с нечетко выраженным максимумом при  $\sim 3430 \text{ см}^{-1}$  и довольно интенсивная сложная полоса в об-



ласти  $3350-2800\text{ см}^{-1}$  с максимумом  $3035\text{ см}^{-1}$ . Частоты  $3430$  и  $3035\text{ см}^{-1}$  (с плечом  $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ ) при изотопном замещении водорода на дейтерий проявляются более четко в виде полос поглощения  $2575$ ,  $2375$  и  $2290\text{ см}^{-1}$ . При нагревании исходного  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до  $340^\circ\text{C}$  частота  $3430\text{ см}^{-1}$  и широкая полоса поглощения с максимумом  $3035\text{ см}^{-1}$  на спектре исчезают и появляются две компоненты, имеющие частоты  $3180$  и  $3280\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1

Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и их отнесение в ИК спектрах поглощения  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации

Исходный	$340^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$	Отнесение частот
3565 с. 3490 с. 3430 ср.			vOH
	3280 с. 3180 с.		
3035 с. 1625 ср. 1255 ср.	1640 о.с. 1240 ср.		$\delta\text{H}_2\text{O}$ $\delta\text{POH}$
1180 (пл.) 1120 о.с. 1040 о.с. 1015 о.с. 980 о.с.	1120 о.с. 1050 о.с. 940 с.	1290 ср. 1210 о.с. 1140 о.с. 1095 о.с.	
		985 с. 965 о.с. 767 сл. 750 сл.	$\nu_{as}\text{POP}$ $\nu_s\text{POP}$
725 ср. 618 с. 593 (пл.)	625 с.	627 с. 590 ср.	$\tau\text{H}_2\text{O}$ $\delta\text{PO}_3$
550 с. 525 (пл.)	557 с.	567 с. 545 ср.	
460 сл. 425 ср. 405 с.	457 сл. 407 с.	453 с. 430 с. 410 с.	vTi—O

Частота  $3035\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре исходного фосфата и исчезающая при нагревании образца, обусловлена, по-видимому, взаимодействием OH-колебаний группы P—OH с молекулой кристаллизационной воды. Энергия водородной связи при данном взаимодействии составляет  $11,2\text{ ккал/связь}$ .

Полоса поглощения  $3430\text{ см}^{-1}$  является, вероятно, составной полосой взаимодействия валентных и деформационных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Частоты  $3180$  и  $3280\text{ см}^{-1}$ , проявляющиеся после удаления кристаллизационной воды, относятся к vOH-колебаниям в группе P—OH, за счет которых в результате образования водородной связи удерживаются слои в структуре безводного фосфата титана. Величина энергии указанной водородной связи составляет в среднем  $8\text{ ккал/связь}$ .

Плоское деформационное колебание POH в анионе  $\text{HPO}_4^{2-}$  наблюдается в виде довольно узкой полосы поглощения средней интенсивности при  $1255\text{ см}^{-1}$  (кривая 2). При дейтерировании смещенная пере-

крывается областью поглощения фосфатного аниона. Колебания фосфатного аниона  $\text{HPO}_4^{2-}$  в  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  характеризуются набором частот: 525 (пл.), 550, 593 (пл.), 618, 980, 1015, 1040, 1120, 1180 (пл.) и  $1255 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2, табл. 1). Расщепление характеристических частот на несколько компонент, согласно [8], свидетельствует о низкой симметрии аниона  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

При удалении молекулы кристаллизационной воды из  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $340^\circ\text{C}$ ) в спектре фосфата наблюдается некоторое смещение характеристических частот фосфатного аниона в сторону более низких значений (кривая 3). Это связано, очевидно, с уменьшением возмущающего

Таблица 2

Смещение частот в ИК спектре  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при изотопном замещении водорода на дейтерий

Частоты, $\text{см}^{-1}$		Изотопический коэффициент	Частоты, $\text{см}^{-1}$		Изотопический коэффициент
H	D		H	D	
3565	2650	1,34	3200	2375	1,35
3490	2620	1,33	3035	2290	1,33
3430	2575	1,33	1625	1430	1,14

действия на анион водородных связей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Поглощение в области  $405\text{--}460 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектрах фосфата титана (рисунок, табл. 1), может быть связано с колебаниями  $\text{Ti—O}$  в кислородных октаэдрах. Удаление воды из  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$  с образованием  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  осуществляется в области  $500\text{--}830^\circ\text{C}$ . По данным спектроскопических [9] и рентгеноструктурных [10] исследований, пирофосфату титана приписывается кубическое centrosymmetric строение с симметрией группы  $\text{P}_2\text{O}_7 \text{ D}_{3d}$ . Угол  $\text{POP}$  при таком строении равен  $180^\circ$ .

ИК спектр  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  (кривая 4) однозначно свидетельствует о нецентросимметричной конфигурации аниона  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ : в спектре присутствует полоса  $\nu_8 \text{ POP}$ . Авторы работ [9, 11] также обнаруживают в спектре  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  полосу  $\nu_8 \text{ POP}$ . Наличие колебаний  $\nu_8 \text{ POP}$  в ионе  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  указывает на изогнутую конфигурацию этой группы, т. е. угол  $\text{POP}$  меньше  $180^\circ$ . По предположению [12], кристаллы  $\text{MP}_2\text{O}_7$  ( $\text{M—Ti, Zr}$ ) в низкотемпературной модификации не являются строго кубическими вследствие слегка изогнутой конфигурации аниона  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Авторы работы [13], исследуя  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ,<sup>1</sup> указывают, что вопрос о кубическом centrosymmetric строении  $\text{MP}_2\text{O}_7$  более определенно решается, если при индексировании рентгенограмм вывести кубическую элементарную ячейку, содержащую 108 формулярных единиц  $\text{MP}_2\text{O}_7$ . В таком случае исключается необходимость в centrosymmetric строении группы  $\text{P}_2\text{O}_7$  и прямолинейности связи  $\text{P—O—P}$ .

Обратимое фазовое превращение  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  ( $468^\circ\text{C}$  [11]) из высокотемпературной в низкотемпературную модификацию и связано, очевидно, с изменением угла  $\text{POP}$  в анионе  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , т. е. с переходом «большой» кубической ячейки в «малую».

Таким образом, в данной работе получен и исследован ИК спектр поглощения  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Спектроскопические данные показали, что

<sup>1</sup> Пирофосфаты циркония и титана, по данным [11, 14], изоструктурны и относятся к кубооктаэдрической сингонии с centrosymmetric ионами  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .



кристаллизационная вода в  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  слабо связана и носит цеолитный характер.

Структура аниона  $P_2O_7^{4-}$  в низкотемпературной модификации  $TiP_2O_7$  — продукта полной дегидратации  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  — не имеет строго кубического центросимметричного строения. Угол  $POP$  в группе  $P_2O_7$  меньше  $180^\circ$ .

### Литература

1. H. N. Beck. Англ. пат. № 1282594, 1972.
2. A. Winkler, E. Thilo. Zs. anorgan. allgem. Chem., **346**, 92, 1966.
3. E. Michel, A. Weiss. Zs. Naturforsch., **22b**, 1100, 1967.
4. G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Costantino, E. Torggassa. J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 571, 1967.
5. A. Clearfield, R. H. Blessing, J. A. Stynes. J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 2249, 1968.
6. Н. Д. Соколов. УФН, **57**, 205, 1955.
7. Г. В. Юхневич. Усп. химии, **32**, 1407, 1963.
8. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая. Опт. и спектр., **8**, 606, 1960.
9. E. Steger, G. Leukroth. Zs. anorg. allgem. Chem., **303**, 169, 1960.
10. G. Levi, G. Reugonel. Zs. Kristallogr., **92A**, 190, 1935.
11. Ю. А. Невская, А. К. Нурмакова, Р. Х. Ньюрова, Т. Н. Сумарокова. Изв. АН КазССР, сер. хим., № 5, 10, 1968.
12. А. Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968, стр. 338.
13. H. Völlenkne, A. Wittman, H. Nowotny. Monatsh. Chem., **94**, 956, 1963.
14. G. Reugonel. Zs. Kristallogr., **94**, 311, 1936.

*Поступило в редакцию 13 сентября 1973 г.*