

УДК 535.343

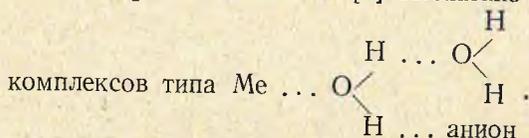
Е. Д. Дзюба, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУХЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА КОБАЛЬТА

Особенностью процесса термической дегидратации полутораводного кристаллогидрата двухзамещенного ортофосфата кобальта является образование в качестве промежуточных продуктов обезвоживания полифосфатов различной степени полимеризации, зависящей от температуры процесса [1]. Одной из причин такого поведения $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации может быть состояние молекул воды, входящей в состав кристаллогидрата.

Целью настоящей работы явилось изучение с помощью метода инфракрасной спектроскопии состояния воды в исходном $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и продуктах его дегидратации.

Изучению состояния воды в кристаллогидратах при помощи ИК спектров поглощения посвящен ряд работ [2—6]. Авторы [2, 3] предполагают наличие двух видов связи в кристаллогидрате: $\text{Me} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me} \dots \text{H}_2\text{O} \dots$ анион. В [4] высказано предположение о существовании



Образование водородной связи между молекулами H_2O и анионом, по данным [7], является первой стадией перехода протона к аниону, т. е. первой стадией протолитической диссоциации воды, входящей в состав кристаллогидрата. Вероятность этой диссоциации тем выше, чем больше энергия водородной связи. Значение последней зависит не только от электронной структуры аниона (для ClO_4^- -иона энергия водородной связи составляет 2 ккал/связь, а для PO_4^{3-} — 8,6 ккал/связь [5]), но и от величины остаточного заряда атома водорода в молекулах H_2O [7]. В поле катиона молекулы воды частично поляризуются. Согласно данным [8], взаимодействие катионов металлов побочных групп больших периодов с кислородом воды может принять типичный донорно-акцепторный характер. Следствием этого является увеличение остаточного заряда атомов водорода молекул воды и упрочнение водородной связи последних с анионом, приводящее к протолитической диссоциации координированной воды.

В экспериментальной работе были использованы синтезированные $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналог, полученные из карбоната кобальта, ортофосфорной и дейтерофосфорной кислот. Продукты дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ получены при заданных температурах в условиях термографирования [1].

ИК спектры поглощения ¹ фосфатов кобальта были записаны на спек-

¹ ИК спектры поглощения сняты Е. Д. Косаревой.

трофотометрах ИКС-21 (призма CsJ) и UR-20 в области 240—3700 см^{-1} . Образцы готовили в виде прессованных таблеток с бромистым калием и суспендированием в вазелиновом масле.

В спектре исходного кристаллогидрата $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, кривая 1) в области 3600—2100 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям групп OH [9], наблюдается широкая полоса поглощения с тремя слабо выраженными максимумами при 3340, 3140 и 2900 см^{-1} и полоса с максимумом при 2280 см^{-1} . Значительное смещение полос валентных

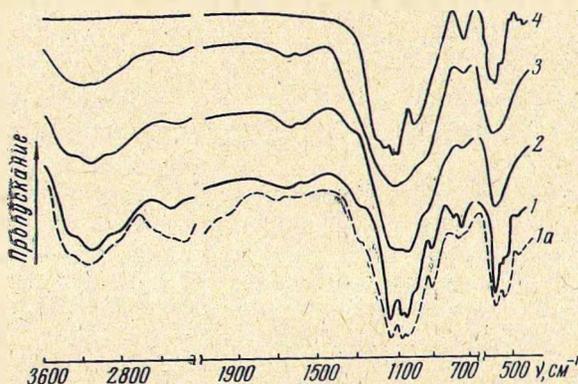


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (1), его дейтероаналога (1a) и продуктов дегидратации при температурах: 235° — 2; 310° — 3; 585° — 4

колебаний OH-групп в низкочастотную область свидетельствует об образовании достаточно сильных водородных связей [10].

В области деформационных колебаний H_2O обнаруживается расщепленная полоса с максимумом при 1630 и 1570 см^{-1} .

Изотопное замещение водорода в $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ на дейтерий (рис. 1, кривая 1a) вызывает смещение полос, соответствующих колебаниям OH-групп, в низкочастотную область: 3340 → 2480 см^{-1} ; 3140 → 2340 см^{-1} ; 2900 → 2160 см^{-1} ; 2280 → 1710 см^{-1} . Изотопический коэффициент смещения $1,31 < k < 1,40$ и соответствует замещению водорода на дейтерий [11].

Однако при получении дейтерированного $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ произошло только частичное замещение водорода на дейтерий, о чем свидетельствует спектр, содержащий полосы поглощения, относящиеся как к группам OD, так и OH

Полосы поглощения при 2280 и 1270 см^{-1} на спектре кислого ортофосфата можно приписать валентным и деформационным колебаниям группы OH и POH соответственно [12].

Частоты с максимумами при 780 и 750 см^{-1} относятся, вероятно, к маятниковому колебанию координационно связанной воды. Эти колебания проявляются на спектрах для ряда неорганических солей, согласно данным [13], в области 880—650 см^{-1} , и они чувствительны к изменению прочности координационной связи в кристаллогидрате.

Характеристические частоты колебаний иона HPO_4^{2-} проявляются в областях 1200—900 см^{-1} и 650—300 см^{-1} [14]. В области 240—400 см^{-1} (рис. 2) на спектре $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы с максимумами при ~290 и 250 см^{-1} , которые обусловлены, вероятно, деформационными колебаниями OPO-групп иона HPO_4^{2-} , и слабая полоса при ~390 см^{-1} , обусловленная, очевидно, ν_{CoO} [15]. Отсутствие надежных данных о строении кристаллической решетки $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ не позволяет дать полную интерпретацию его ИК спектра.

Как уже указывалось выше, в области валентных ОН-колебаний наблюдается широкая полоса с максимумами 3340, 3140 и 2900 см^{-1} . Первую из них (3340 см^{-1}), по всей вероятности, можно отнести к колебаниям молекул воды, координированным ионом Co^{2+} (так называемой кристаллизационной воде). Полоса поглощения валентного колебания ОН-группы при $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$, имеющая наибольшее смещение $\Delta\nu = 850 \text{ см}^{-1}$ (при $\nu_0 = 3750 \text{ см}^{-1}$ [10]) в область низких частот, должна относиться к молекулам воды с наиболее растянутой в ней связью О—Н.

Влияние аниона, находящегося во внешней координационной сфере комплекса, на силовую постоянную ОН-связи в координированных молекулах воды можно оценить, рассчитав расстояние $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ между кислородом координированной воды и кислородом аниона по эмпирическому уравнению, приведенному в работе [10]: $\Delta\nu = 4,43 \cdot 10^3 (2,84 - R)$.

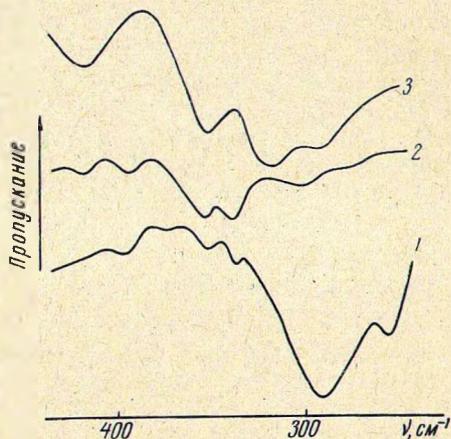


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его дегидратации в низкочастотной области (призма CsJ) при температурах: 310° — 2; 585° — 3

Рассчитанное таким образом расстояние $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ составляет 2,65 Å, что свидетельствует о существовании сильной водородной связи. Оттягивание H^+ в молекуле воды анионом HPO_4^{2-} приводит к образованию аниона, близкого к H_2PO_4^- . Продуктом дегидратации последнего и могут быть полифосфатные анионы [1]. Полосу поглощения с максимумом при $\sim 3140 \text{ см}^{-1}$ следует также отнести к проявлению колебаний ОН-групп.

Согласно данным [16], расщепленная полоса в области деформационных колебаний НОН свидетельствует о том, что молекулы воды в $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ структурно неравнозначны, при этом полоса более сильно связанной воды должна иметь большую частоту.

Исходя из вышеизложенного, предлагается следующее отнесение наблюдаемых в спектре $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ полос поглощения (частота в см^{-1}): 3340, 3140, 2900 — ν_{OH} ; 2280 — ν_{OH} (РОН); 1630, 1570 — $\delta_{\text{НОН}}$; 1270 — $\delta_{\text{РОН}}$; 1120, 1065, 1040 — ν_{AsPO_3} ; 985 — ν_{SPO_3} ; 900 — ν_{PO} ; 780, 750 — $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$; 585; 550, 530 — $\delta_{\text{РО}}$; 470 — ν_{COO} ; 390, 290, 250 — $\delta_{\text{РО}}$. Сложность ИК спектра поглощения исходного $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ можно объяснить пониженной симметрией иона HPO_4^{2-} в кристаллогидрате.

По мере обезвоживания $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ происходят изменения и в ИК спектрах продуктов дегидратации. Так, при нагревании исходного кристаллогидрата $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ до температуры 235 °С в спектре (рис. 1, кривая 2) наблюдается уширение и уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний ОН-групп и деформационных колебаний H_2O . Кроме того, на первой стадии дегидратации исчезают полосы поглощения, относящиеся к внешним колебаниям координационно связанной воды.

В области характеристических частот фосфатного аниона происходит также уширение полос поглощения и обнаруживается новая слабая полоса с максимумом при 735 см^{-1} и перегиб при 945 см^{-1} . Появление этих полос обусловлено образованием пиррофосфата кобальта [1], при этом полоса поглощения 735 см^{-1} относится к ν_{SPO_3} , а 945 см^{-1} — к ν_{AsPO_3} [17].

Спектр образца, полученного при температуре 310 °С (рис. 1, кривая 3), состоит из нескольких широких интенсивных полос с нечетко выраженными максимумами при $\sim 1100, 580$ и перегиб при 945 см^{-1} . Уширение полос поглощения фосфатных групп в область высоких частот до 1400 см^{-1} и диффузность спектра, согласно данным [18], могут свидетельствовать о наличии в продуктах дегидратации конденсированных полифосфатов. Присутствие пиро-, триполи- и тетраполифосфата кобальта обнаруживается также методом бумажной хроматографии [1].

Повышение температуры дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ до 585 °С приводит к удалению воды и, как и следовало ожидать, к полному исчезновению полос поглощения, принадлежащих колебаниям групп ОН (рис. 1, кривая 4). Практически отсутствует также поглощение в области $1400\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$. Спектр этого образца состоит из ряда полос поглощения, которые, согласно [17, 19], можно отнести к характеристическим колебаниям групп PO_3 и PO_2 иона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 1170 (пл.), $1138 \text{ см}^{-1} - \nu_{as\text{PO}_3}$; $1092, 1075 \text{ см}^{-1} - \nu_{s\text{PO}_3}$; $990 \text{ см}^{-1} - \nu_{as\text{PO}_2}$; $737 \text{ см}^{-1} - \nu_{s\text{PO}_2}$; 590 (пл.), $573, 545 \text{ см}^{-1} - \delta_{\text{PO}_3}$ и полосы $490, 450, 425 \text{ см}^{-1}$, связанные с проявлением ν_{CoO} .

Известно, что положение частот $\nu_{as\text{PO}_2}$ и $\nu_{s\text{PO}_2}$ в спектре зависит от угла PO_2 . Согласно данным [20], величина угла PO_2 в низкотемпературной модификации $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ находится в пределах от 137 до 144° . Переход в высокотемпературную модификацию осуществляется при 300°C . При этом в ИК спектре происходит возрастание значения частоты $\nu_{as\text{PO}_2}$ от 945 см^{-1} до 990 см^{-1} , что может быть связано с увеличением угла PO_2 [21].

Литература

1. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. ДАН БССР, 13, 7, 607, 1969.
2. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева. Сб. статей «Водородная связь». М., 1964, стр. 144.
3. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева. ДАН СССР, 148, 86, 1963.
4. А. В. Карякин, А. В. Петров, Ю. Б. Герлит, М. Е. Зубрилина. ЖЭТФ, 2, 494, 1966.
5. А. В. Карякин, Г. А. Мурадова. ЖФХ, 42, 2735, 1968.
6. Т. Г. Баличева, С. Н. Андреев. ЖСХ, 5, 29, 1964.
7. Н. Д. Соколов. УФН, 57, 205, 1955.
8. С. Н. Андреев, С. А. Щукарев, Т. Г. Баличева. ЖСХ, 1, 183, 1960.
9. Г. В. Юхневич. Усп. химии, 32, 1397, 1963.
10. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М., «Мир», 1964, стр. 82.
11. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая. Опт. и спектр., 8, 606, 1960.
12. A. C. Sharp, L. E. Thirlwell. Spectrochim. Acta, 20, 937, 1964.
13. J. Gato. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 760, 1961.
14. D. E. Corbridge, E. J. Lowe. J. Chem. Soc., № 2, 493, 1954.
15. A. Hezel, S. D. Ross. Spectrochim. acta, 24A, 131, 1968.
16. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко. М.—Л., «Химия», 1964, стр. 182.
17. A. Hezel, S. D. Ross. Spectrochim. Acta, 23A, 1583, 1967.
18. W. Bues, H. W. Gehrke. Zs. anorg. allgem. Chem., 288, 291, 195, 1956.
19. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, М. А. Петрова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1, 1379, 1965.
20. C. Salvo. Bull. Soc. chim. France, № 4, 1744, 1968.
21. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева. Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 242, 1964.

Поступило в редакцию 5 марта 1969 г.,
после доработки — 7 января 1970 г.