

УДК 543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова,
С. С. Гусев

Показана существенная роль молекул воды в процессах термической перестройки структуры фосфата кобальта. Произведена оценка параметров водородных связей типа $\text{OH}\dots\text{O}$ — в структуре кристаллогидрата. Предложена схема дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с получением безводного ортофосфата кобальта.

Экспериментальная часть

ИК-спектры поглощения записывали с помощью спектрофотометра UR-20 в области $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Для приготовления образцов использовали методику прессования в бромистом калии. Рабочая концентрация образца составляла 0,33% по массе. Точность определения волновых чисел $\pm 5\text{ см}^{-1}$.

Были сняты (рисунок) спектры $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации, полученных путем обжига исходного фосфата до температур 225, 255, 300, 350, 450, 540, 615 и 900°C (при скорости нагрева $1,3\text{ град/мин}$). Волновые числа наблюдаемых полос поглощения, их относительная интенсивность и возможное отнесение, произведенное согласно известным работам [1—3], приведены в таблице.

Процесс нагревания исходного ортофосфата кобальта, как показывает рисунок, сопровождается значительными изменениями спектров поглощения. Общий характер этих изменений для интервала $20\text{--}350^\circ\text{C}$ (рисунок, кривые 1—5) свидетельствует о потере индивидуальных особенностей исходного фосфата в результате перестройки его структуры и образовании продуктов сложного состава. При этом резкие изменения в области валентных колебаний OH -групп ($3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) указывают на существенную роль молекул воды в процессах перестройки структуры фосфата кобальта. Наличие трех максимумов в ИК-спектре исходного кристаллогидрата брутто-формулы $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 3450, 3480 и 3060 см^{-1} следует связывать с существованием в его структуре по крайней мере трех видов связей OH , характеризующихся различной энергией.

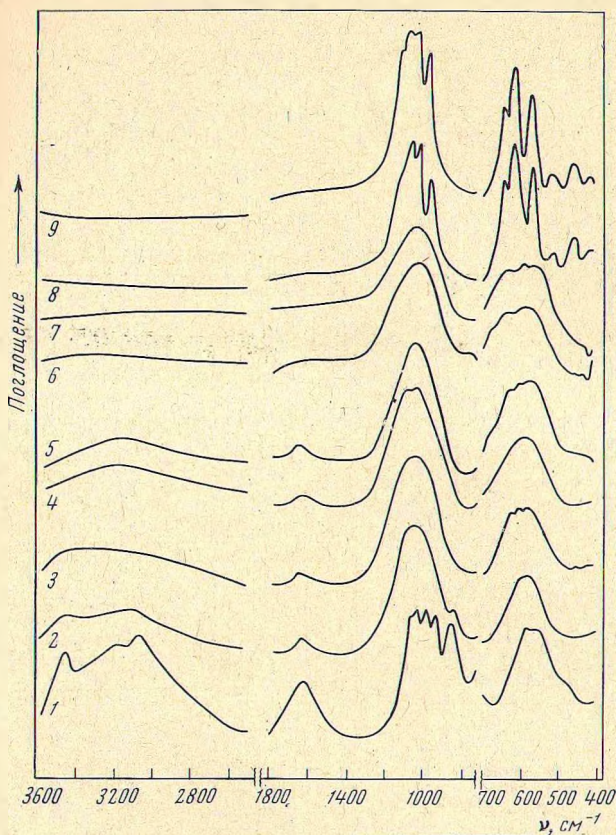
Принимая, согласно существующим данным [4, 5], частоту валентного колебания свободной OH -группы ν_0 равной 3650 см^{-1} , можно приблизительно оценить по величине длинноволнового смещения частоты валентного колебания параметры водородных связей типа $\text{OH}\dots\text{O}$ — в структуре кристаллогидрата. Подобные оценки сделаны нами на основе данных, полученных в работах [6—8], и приведены ниже:

Параметры водородных связей в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$R(\text{O}\dots\text{O}), \text{Å}$	$r(\text{OH}), \text{Å}$	Величина сжатия за счет OH -связи, Å	Энергия водородной связи, кдж/моль
3650—3450=200	2,87	0,98	0,33	14
3650—3180=470	2,76	1,00	0,44	34
3650—3060=590	2,73	1,01	0,47	42

Расчет величины сжатия за счет водородной связи произведен для предельного расстояния $\text{O}\dots\text{O}$, равного $3,2\text{ Å}$ [5]. Приведенные величины для связей $R(\text{O}\dots\text{O})$, $r(\text{O—H})$ и характер спектральных изменений в интервале $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с ростом температуры (значительная величина смеще-

ний в низкочастотную область, большие интегральные коэффициенты поглощения полосы основного тона ν при 3180 и 3060 см^{-1} могут служить признаками образования внутримолекулярных водородных связей. Такое предположение соответствует общему критерию образования внутримолекулярных водородных связей по [5, 9]. Тогда полоса при 3450 см^{-1} может



ИК-спектры продуктов термической дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 1 — исходного $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, прогретого до температур: 2 — 225; 3 — 255; 4 — 300; 5 — 350; 6 — 450; 7 — 540; 8 — 615; 9 — 900° С

быть связана с поглощением ОН-групп, включенных в межмолекулярные водородные связи со значительно меньшей энергией.

Уменьшение поглощения при 3450 см^{-1} с ростом температуры обусловлено удалением молекул воды, энергия связи которых в гидрате мала. По-видимому, эту энергию связи ($\sim 14 \text{ кДж/моль}$) следует приписать связям между внешнесферными гидратными оболочками аквакомплексов ортофосфата кобальта. Происходящее параллельно с этим понижение интенсивности полосы при 3060 см^{-1} следует связать с частичным удалением и молекул воды, участвующих в образовании сильных внутримолекулярных водородных связей. Гидратная вода, согласно данным ИК-спектров, полностью удаляется при температуре выше 500°C . При этом, естественно, происходят изменения кристаллической структуры исходного фосфата и образование промежуточных продуктов. Представляется интересным рассмотрение спектральных изменений, связанных с перестройкой фосфат-анионов.

В областях валентных ($1200\text{--}800 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($650\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) колебаний иона PO_4^{3-} в спектре исходного $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ наблюдается несколько полос. Как известно [1], свободный ортофосфат-ион обладает тетраэдрическим строением (симметрия T_d) и в соответствии

Волновые числа, см^{-1} , максимумов полос поглощения в спектрах продуктов термической дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

20° C	225°	255°	300°	350°	450°	540°	615°	900° C	Отнесение
3450 с.	3450 ср.								ν(O—H)
3180 с.	3100 ср., ш.	~3200 ср., ш.	~3160 сл.	3170 сл.					
3060 с.									
1623 ср.	1630 сл.	1630 сл.	1626 сл.	1640 сл.					δ(H ₂ O)
1590 пл.									
1068 с., пл.									ν ₃ (F ₂) (PO ₄ ³⁻ -иона)
1059 с., пл.	1030 с.	1040 с., ш.	1024 с., ш.	1040 с., ш.	1015 с., ш.	1020 с., ш.	1102 с., пл. 1047 с.	1093 с., пл. 1050 с.	
1035 с.							1008 с.	1015 с.	
975 с.							959 с.	961 с.	ν ₁ (A ₁) (PO ₄ ³⁻ -иона)
938 с.									ν(P—O)
853 с.	852 ср., пл.	855 сл., пл.							ν(P—O или ν _R (H ₂ O))
706 сл.									
									ν ₁ (P—O—P)
					750 сл., пл.	750 сл., пл.			
									ν ₄ (F ₂) (PO ₄ ³⁻ -иона)
562 с.	625 ср., пл.	625 ср., пл.		670 пл.	670 пл.	670 пл.			
547 с.	590 с.	593 с.	580 с.	637 пл.	630 пл.	630 пл.	638 с.	637 с.	
	575 с.	573 с.		595 с.	590 с.	590 с.	605 с.	608 с.	
				567 с.	563 с.	563 с.	563 с.	503 с.	
477 сл., пл.									ν ₂ (E) (PO ₄ ³⁻ -иона)
							515 ср. 455 сл.	515 ср. 457 сл.	
							410 сл.	407 сл.	

Условные обозначения: с. — сильная полоса; ср. — полоса средней интенсивности; сл. — слабая; пл. — широкая; пл. — плечо.

он имеет четыре основные колебательные частоты: $\nu_1(A_1) \sim 940$, $\nu_2(F_2) \sim 420$, $\nu_3(F_2) \sim 1022$ и $\nu_4(F_2) \sim 560 \text{ см}^{-1}$, из которых в ИК-спектрах поглощения активны два трижды вырожденных колебания $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$. При этом интервал изменения указанных частот в спектрах поглощения ортофосфатов различных металлов невелик.

Если пренебречь межмолекулярным взаимодействием, следует ожидать, что в спектрах поглощения ортофосфатов, содержащих правильный тетраэдр PO_4^{3-} , будут присутствовать только две полосы поглощения (в областях $600-500$ и $1100-1000 \text{ см}^{-1}$). При искажении тетраэдра PO_4^{3-} (в результате осуществления различного рода взаимодействий) симметрия его понижается, происходит снятие вырождения, неактивные частоты становятся активными и в спектрах появляются дополнительные полосы. Очевидно, что существование ряда полос в спектре исходного $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в областях $1100-800$ и $600-500 \text{ см}^{-1}$ является результатом деформации иона PO_4^{3-} в решетке фосфата. Причинами, вызвавшими эту деформацию, вполне могут быть и сильные водородные связи между гидратной водой и ионами PO_4^{3-} .

В связи с этим интерес вызывает интенсивная полоса с максимумом при $\sim 850 \text{ см}^{-1}$ в спектре исходного $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ее можно связывать как с валентным колебанием P—O-связи PO_4^{3-} -иона [3], так и с проплением $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$ -вибрационного колебания молекул воды, связанных с фосфат-ионом [9]. Удаление большей части воды, происходящее при нагревании $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 225°C (рисунок, кривая 2), приводит к существенному изменению характера поглощения: в спектрах рентгеноаморфного фосфата кобальта обнаружены только две широкие интенсивные полосы с максимумами возле 1030 и 560 см^{-1} , которые и относятся соответственно к основным колебательным частотам ($\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$) иона PO_4^{3-} . Диффузный характер спектра может быть обусловлен также существованием твердого раствора промежуточных продуктов дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, идентификация которых с помощью ИК-спектров поглощения затруднительна.

Повышение температуры разложения до 450°C приводит к полному исчезновению поглощения в областях $3600-3000$ и $1650-1600 \text{ см}^{-1}$, а также к некоторому изменению характера поглощения в интервале $900-600 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, кривые 6, 7). Более прочно удерживающуюся в структуре образовавшегося твердого раствора воду можно представить как связанную координационно с ионами кобальта и водородными связями с ионами PO_4^{3-} . Однако непосредственно показать ее присутствие в продуктах разложения при $350-450^\circ \text{C}$ затруднительно.

Косвенным признаком присутствия пирофосфата кобальта в продуктах разложения при температурах выше 400°C может служить слабое поглощение при 750 см^{-1} . Эта область является характерной для проявления симметричного валентного колебания ν_s групп P—O—P пирофосфатов металлов [11, 12]. Слабая интенсивность ее может быть обусловлена малой концентрацией пирофосфата кобальта в продуктах разложения ортофосфата кобальта. Уширение полосы с максимумом 560 см^{-1} в коротковолновую сторону (рисунок, кривые 6, 7) может являться результатом наложения поглощения закиси кобальта. В спектре поглощения закиси кобальта, полученной разложением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, в этой области имеется интенсивная полоса с максимумом при $\sim 670 \text{ см}^{-1}$.

Кристаллизация аморфных продуктов дегидратации фосфата кобальта обуславливает понижение симметрии тетраэдра PO_4^{3-} , что вновь приводит в спектрах поглощения к расщеплению трижды вырожденных колебаний ν_3 , ν_4 (рисунок, кривые 8, 9). Появляются группы полос соответственно при 1090 ; 1050 ; 1010 см^{-1} и при 637 ; 608 ; 563 см^{-1} . В спектре проявляется также обычно неактивная частота ν_1 (960 см^{-1}); полосы 457 и 410 см^{-1} можно, вероятно, отнести к расщепленной дважды вырожденной частоте ν_2 тетраэдра PO_4^{3-} . Такое отнесение позволяет предполагать снижение сим-

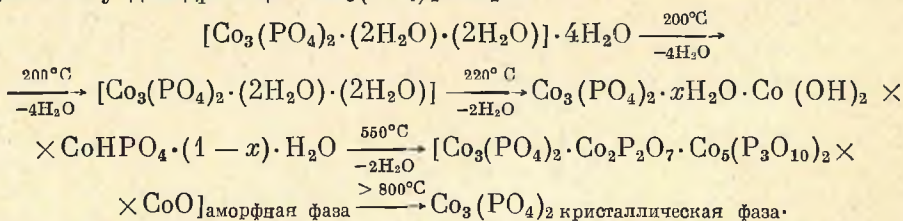
могрии исходных тетраэдров до C_{2v} или еще ниже [2]. Искажение тетраэдров PO_4^{3-} , а следовательно и снижение их симметрии в кристаллическом безводном $Co_3(PO_4)_2$, может быть вызвано сильной деформирующей способностью ионов кобальта.

Таким образом, изучение ИК-спектров поглощения показывает, что в структуре исходного фосфата кобальта $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ существует несколько видов связей ОН, которые характеризуются различными энергиями. При этом большие энергии связи, по всей вероятности, соответствуют внутримолекулярным водородным связям, а меньшие — межмолекулярным водородным связям. Роль молекул воды в процессе дегидратации весьма существенна. Удаление воды приводит к глубоким изменениям структуры $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и образованию промежуточных продуктов дегидратации.

Выводы ИК-спектроскопии о присутствии в исходном фосфате $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ молекул воды, энергии связи которых в кристаллогидрате различны, совпадают с результатами термического анализа [13]. Возможность разрушения ортофосфата кобальта при его дегидратации с образованием $Co_2P_2O_7$ подтвердилась данными хроматографического (на бумаге) исследования, при помощи которого в продуктах дегидратации $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, помимо $Co_2P_2O_7$, удалось обнаружить также триполифосфат кобальта (интервал $375-635^\circ C$):

Анион	R_f (опыт)	R_f (данные [14])
Ортофосфат	0,74	0,73
Пирофосфат	0,53	0,53
Триполифосфат	0,40	0,39

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных при использовании в данной работе методов ИК-спектроскопии, бумажной хроматографии, а также данные [13] по дифференциальному термическому и термогравиметрическому анализам, позволила предложить следующую схему дегидратации $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$:



В заключение авторы статьи благодарят Л. С. Ещенко за предоставление образцов для работы и их хроматографическое исследование.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
28.III.1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, Изд. иностр. лит., М., 1952.
2. И. В. Тананаев, Н. Н. Чудинова, Ж. неорган. химии, 9, 244, 1964.
3. A. C. Charman, L. E. Thirwell, Spectrochim. acta, 20, 937, 1964.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., М., 1963.
5. Дж. Пиментел, М. Клеелан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
6. K. Nakamoto, Margoches, Randl, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6480, 1955.
7. H. Feilchenfeld, J. Phys. Chem., 62, 117, 1958.
8. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, 57, 205, 1955.
9. G. C. Pimentel, J. Phys. Chem., 60, 1617, 1956.
10. I. Gamo, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 760, 1961.
11. А. Н. Лазарев, Оптика и спектроскопия, 9, 195, 1960.
12. W. Bues, H. W. Gehrke, Z. anorgan und allgem. Chem., 288, 291, 1956.
13. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, Узбекский химический ж., № 6, 14, 1968.
14. M. Grunze, E. Tilo, Die Papierchromatographie der Kondensierten Phosphaten, Berlin, 1955.