

УДК 536.7

В.Н. Яглов, О.Н. Комшилова,
В.В. Демьянчук

СВЯЗЬ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ГИДРАТОВ ДИГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ С ИХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Дигидрофосфат натрия обычно выделяется из водного раствора в виде дигидрата. Молекулы воды скоординированы в структуре соли вокруг катиона натрия, координационное число которого равно шести (три атома кислорода из молекул воды и три атома кислорода из PO_4 - тетраэдров). Межатомные расстояния в полиэдре натрия приведены в табл. 1 и на рис. 1

Т а б л. 1. Межатомные расстояния в полиэдре натрия (ошибка в определении расстояния 0,005Å)

Связь	Na-O ^{IV} _(1,4)	Na-W ^{II} _(1,2)	Na-W ^{III} _(2,2)	Na-W ₍₂₎	Na-O ^I _(4,2)	Na-O ₍₃₎
Длина связи	2,328	2,440	2,468	2,376	2,541	2,470

Т а б л. 2. Длина водородных связей в $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Связи	Длина связи, Å
O ₍₄₎ - H ₍₂₎ ... O ₍₂₎	2,536
O ₍₃₎ - H ₍₁₎ ... O ₍₁₎	2,577
O ₍₂₎ - H ₍₃₎ ... W ₍₁₎	2,792
O ₍₂₎ - H ₍₅₎ ... W ₍₂₎	2,834
W ₍₁₎ - H ₍₆₎ ... W ₍₂₎	2,925
O ₍₄₎ - H ₍₄₎ ... W ₍₁₎	3,106

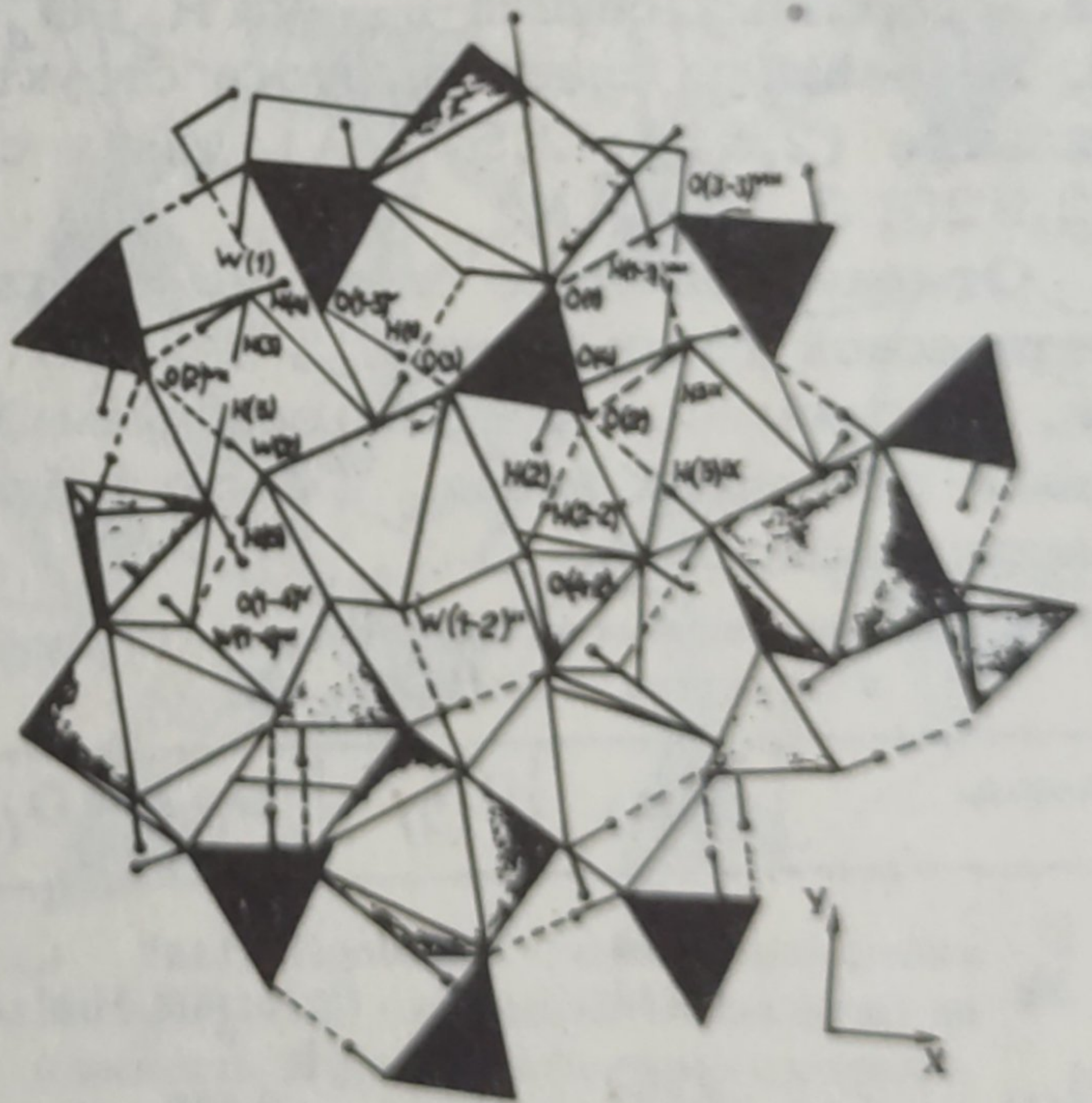


Рис. 1. Элементарная ячейка $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в проекции на плоскость $(0(2,2)^{\text{VI}}$ и $0(4,3)^{\text{V}}$, образующие водородные связи с H(2) и H(4) соответственно, не показаны).

[1]. Молекулы воды в структуре имеют различное окружение. Так, молекула W_1 (см.рис. 1) относится к типу $G[2]$, т. е. акцепторами свободных электронных пар атома кислорода воды являются атомы натрия и водорода. Молекулы W_2 относятся

к типу А, т.е. акцепторами свободных пар являются два атома натрия.

Атомы $O_{(1)}$, $O_{(3)}$, $O_{(4)}$, принадлежащие к различным тетраэдрам PO_4 , скоординированы также вокруг катиона натрия. Атом $O_{(2)}$ (см. рис. 1) не участвует в полиэдре натрия, а является акцептором трех водородных связей $(O-H \cdots O_{(2)}, O_{(2)} \cdots \cdots H - O_{(W)} : O_{(2)} \cdots H - O_{(W)})$. Атом $O_{(3)}$ участвует в образовании водородной связи $O_{(3)} - H_{(1)} \cdots O_{(1,3)}$ как донор протона, а $O_{(1)}$ как акцептор протона $O_{(1)} \cdots H_{(1,3)}^{III} - O_{(3,1)}^{III}$. Атомы $O_{(3)}$ и $O_{(1)}$ обладают тригональными sp^2 -координациями ($\angle P-O-H = 119,2^\circ$ и $\angle H-O-P = 120,1^\circ$).

Атомы $O_{(4)}$ и $O_{(2)}$ характеризуются тетраэдрической sp^3 -координацией. Однако значения углов $P-O-H$ и $H \cdots O-P$ выше, чем в тетраэдре.

Тетраэдры PO_4 искажены, однако среднее значение длины связи $P-O$ составляет $1,54 \text{ \AA}$, а $O-O - 2,515 \text{ \AA}$. Эти цифры типичны для всех фосфатов, независимо от вида катиона. Длина водородных связей в $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ приведена в табл. 2. Из таблицы следует, что в структуре имеют место как сильные ($2,536; 2,577 \text{ \AA}$), так и слабые водородные связи ($2,925; 3,106 \text{ \AA}$).

Отмеченные выше связи можно характеризовать и с энергетической точки зрения. В табл. 3 приведены прочности связи, рассчитанные с использованием данных [3]. Общие силы связи различных ионов ($\sum S_i$) близки к значению их формальных зарядов.

Табл. 3. Вычисленные индивидуальные и общие ($\sum S_i$) силы связи для каждого атома в структуре $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

Атомы	$O_{(1)}$	$O_{(2)}$	$O_{(3)}$	$O_{(4)}$	$W_{(1)}$	$W_{(2)}$	$\sum S_i$
P	1,398	1,336	1,215	1,122			4,981
Na	0,211		0,166	0,147	0,174	0,166	1,059
$H_{(1)}$	0,277		0,679			0,195	0,956
$H_{(2)}$		0,293		0,686			0,979
$H_{(3)}$		0,197			0,760		0,957
$H_{(4)}$				0,124	0,826		0,950
$H_{(5)}$		0,185				0,770	0,955
$H_{(6)}$					0,163	0,795	0,958
$\sum S_i$	1,886	2,011	1,970	2,079	1,923	1,923	

Особенность структуры $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ заключается в наличии цепочки полиэдров натрия, соединенных через вершину вытянутых вдоль оси Z (рис. 2). Таким образом, в структуре имеются каналы, заполненные полиэдрами натрия, соединенными посредством молекул воды.

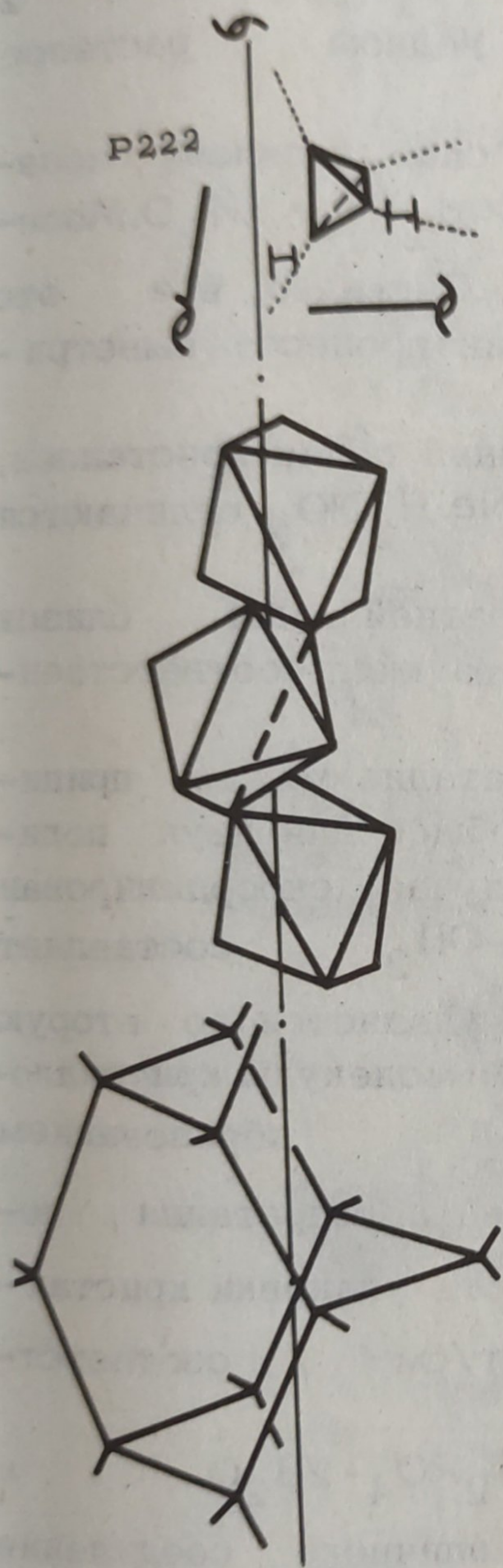


Рис. 2. Цепочка из октаэдров Na внутри канала связей $\dots\text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}\dots$ вдоль оси Z .

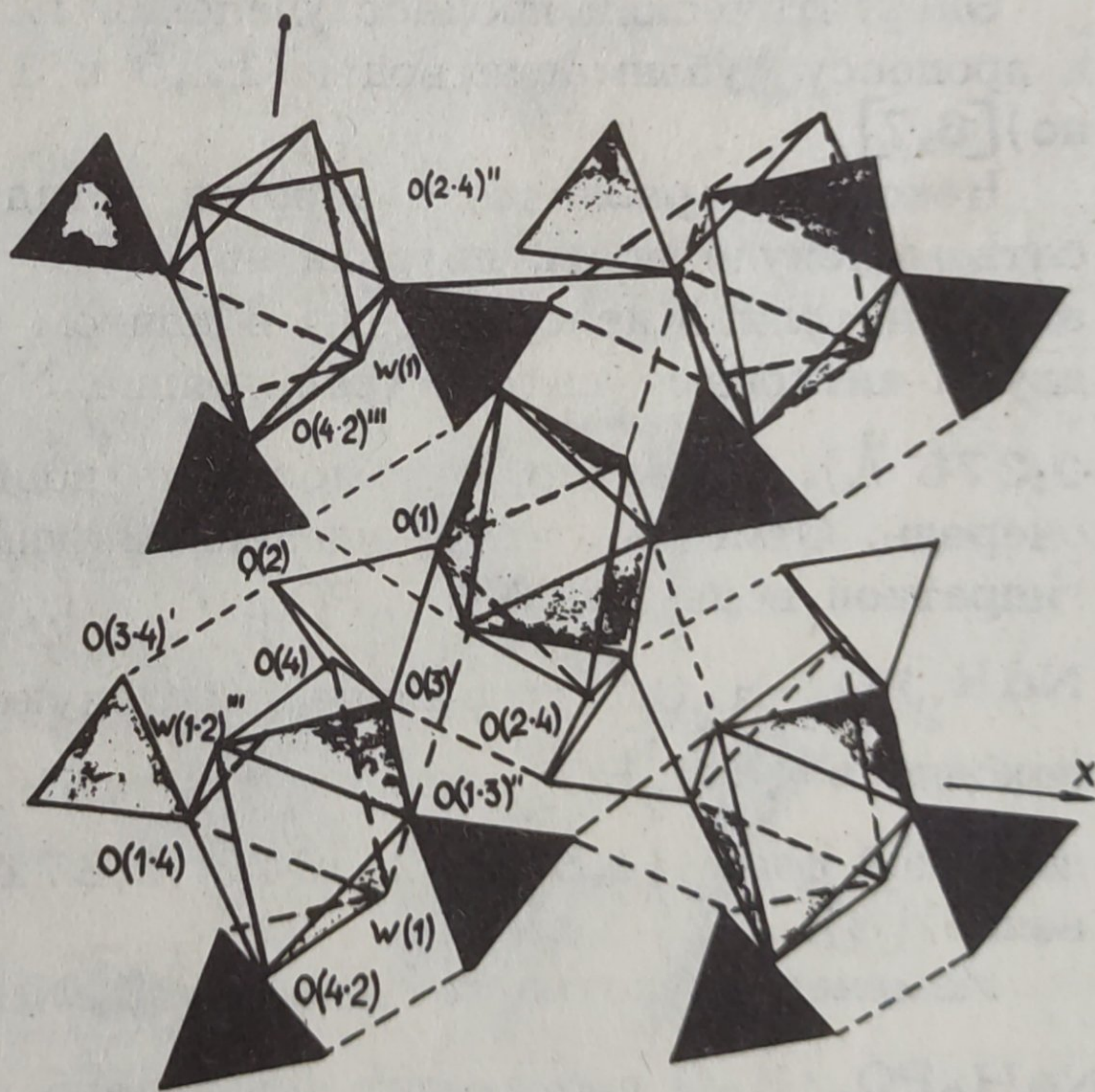


Рис. 3. Проекция элементарной ячейки $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (орторомбическая фаза) на плоскость. Штрих-пунктирными и штриховыми линиями показаны водородные связи кислотного остатка и воды соответственно.

При нагревании дигидрата дигидрофосфата натрия удаляется в первую очередь вода, скоординированная вокруг катиона натрия. Длина водородной связи во льду — $2,76 \text{ \AA}$ [4]. Расстояние между двумя атомами кислорода воды, связанными во-

дородной связью в $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, составляет $2,925 \text{ \AA}$ (табл. 2). Длина же остальных водородных связей с участием воды равна $2,792$; $2,834$ и $3,106 \text{ \AA}$. Следовательно, длина всех указанных водородных связей превышает длины аналогичных связей во льду. С другой стороны, длина связи $\text{Na}-\text{OH}_2$ также превышает среднюю величину ее в водном растворе ($2,42 \text{ \AA}$) [5].

Указанные данные свидетельствуют о слабых связях молекул воды в кристаллической структуре $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молекулы воды здесь заключены в "каналах". Очевидно, все это свидетельствует о возможности реализации процесса выветривания кристаллогидратной воды.

Процесс дегидратации не меняет внешний облик кристаллов, хотя кристаллографические параметры NaH_2PO_2 отличаются от параметров его гидрата.

Энергетический процесс удаления гидратной воды близок к процессу сублимации воды ($12,5$ и $10,6$ ккал соответственно) [6,7].

Некоторые различия в энергии дегидратации можно приписать молекуле воды, которая является общей для двух полиэдров натрия. Кислород воды в данном случае скоординирован двумя катионами натрия (расстояние $\text{Na}-\text{OH}_2$ составляет $2,376 \text{ \AA}$). Очевидно, эта молекула воды удаляется во вторую очередь. Отметим, что с удалением одной молекулы кристаллогидратной воды из $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образованием $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при последующей дегидратации переходит в NaH_2PO_4 , изменяется плотность упаковки кристаллической фазы ($1,894$; $2,064$ и $2,371 \text{ г/см}^3$ соответственно) [8].

Изменение плотности упаковки в $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит вследствие различного соединения цепочек из полиэдров натрия.

Если в случае $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полиэдры натрия соединяются через вершину, то при $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ объединение происходит через грань (рис. 3). Каналы полиэдров натрия в первом случае выглядят псевдогексагональными, во втором — псевдотетрагональными для o -модификации и грубо гексагональными для m -модификации.

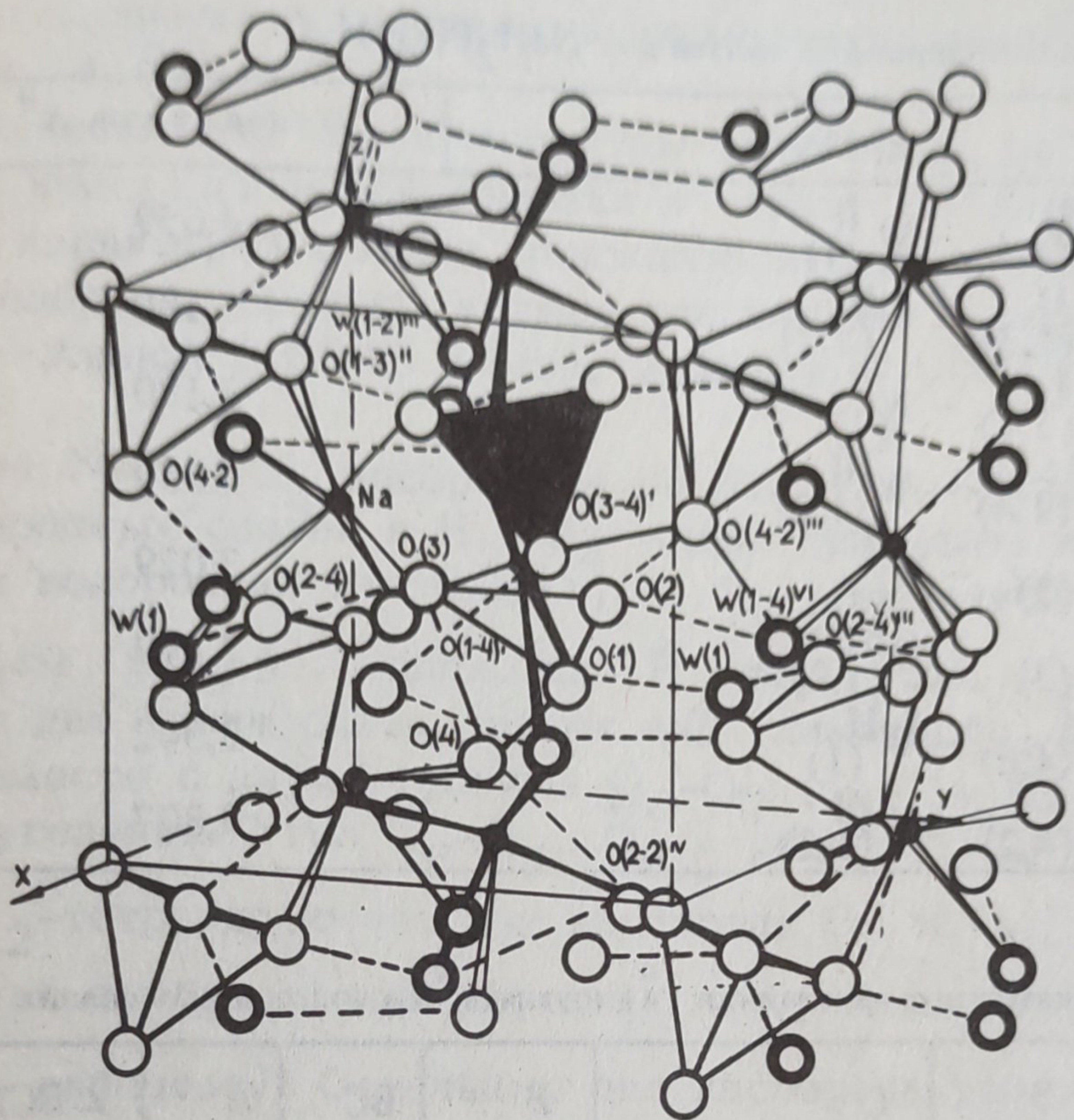


Рис. 4. Клинографические проекции элементарной ячейки $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (орторомбическая фаза) по X. Водородные связи показаны штриховыми линиями.

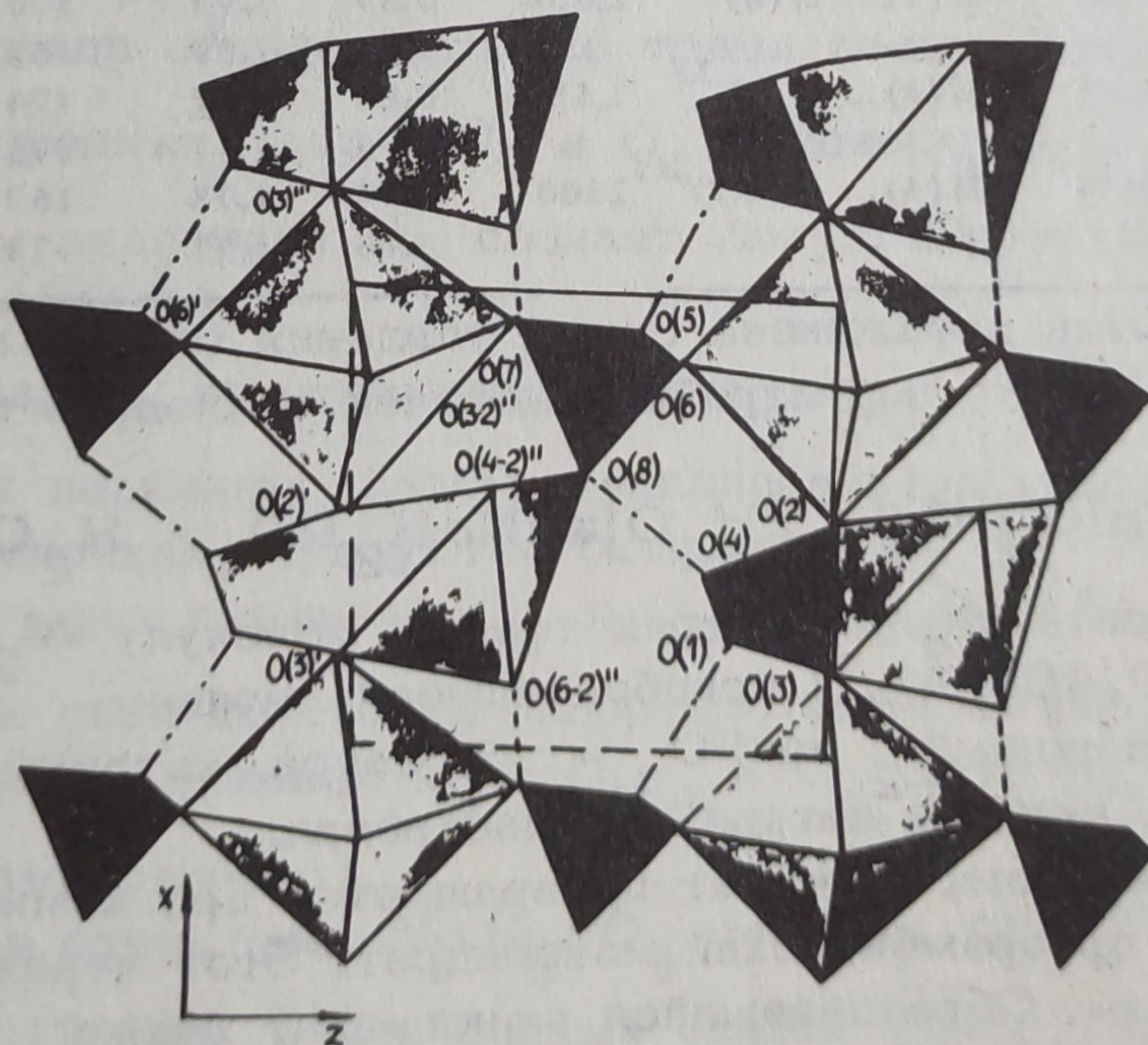


Рис. 5. Часть объема одной элементарной ячейки NaH_2PO_4 в проекции на плоскость (штрих-пунктирными и штриховыми линиями показаны внутренние и внешние водородные связи соответственно).

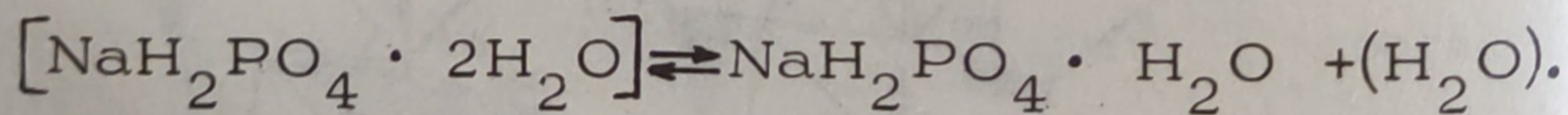
Т а б л. 4. Длина водородных связей в $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Связь	Длина связи, Å ^o
$\text{O}_{(1,3)}^{\text{II}} - \text{W}_{(1)}^{\text{II}}$	4,059
$\text{O}_{(1,3)}^{\text{II}} - \text{W}_{(1,2)}^{\text{III}}$	3,180
$\text{O}_{(1,4)}^{\text{I}} - \text{W}_{(1)}^{\text{II}}$	3,180
$\text{O}_{(1,4)}^{\text{I}} - \text{W}_{(1,2)}^{\text{III}}$	4,059
$\text{O}_{(3)} - \text{W}_{(1)}^{\text{II}}$	3,029
$\text{O}_{(3)} - \text{W}_{(1,2)}^{\text{III}}$	3,642
$\text{O}_{(4,2)} - \text{W}_{(1)}^{\text{II}}$	3,342
$\text{O}_{(4,2)} - \text{W}_{(1,2)}^{\text{III}}$	3,807

Т а б л. 5. Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в водородных связях

A	B	C	B	BC	C	∠ BCD	∠ ABC
P(1)	-O(2)	-H(1) ... O(8,4)	2,589	0,81	1,79	170	108
				0,95	1,65	170	110
P(1)	-O(4)	-H(2) ... O(8)	2,654	0,87	1,79	170	109
				1,08	1,59	168	115
P(2)	-O(5)	-H(3) ... O(1) ^{IY}	2,559	0,84	1,72	174	115
				0,96	1,61	175	115
P(2)	-O(7)	-H(4) ... O(6,2) ^{YI}	2,500	0,74	1,78	163	112
				1,00	1,51	173	118

Может быть предложена схема удаления одного моля воды, сопровождающаяся перестройкой цепочек полиэдров натрия:



При этом все полиэдры натрия теряют молекулу W_2 ($\text{Na} - \text{W}_{2,2} = 2,468 \text{ Å}$), и освободившиеся вершины соединяются атомом кислорода O_2 из PO_4 - тетраэдра, который ранее в координации катиона натрия не участвовал.

Таким образом, дигидрат превращается при комнатной температуре в орторомбический моногидрат. Этот переход является обратимым. Образовавшийся моногидрат также термически неустойчив, о чем свидетельствуют расстояния $\text{Na} - \text{W}_{(1)} = 2,591$ и $\text{Na} - \text{W}_{1,2} = 2,474 \text{ Å}$, а также соответствующие дли-

ны водородных связей с участием этих молекул, приведенные в табл. 4 (рис. 4) [8].

После удаления еще одной молекулы воды вновь происходит перестройка кристаллической решетки и образуется дигидрофосфат натрия, характеризующийся моноклинной структурой [9].

Атомы водорода образуют четыре различные водородные связи $O \dots O$ длиной 2,654; 2,589; 2,559 и 2,500 Å $\pm 0,002$ Å.

Структура NaH_2PO_4 изображена на рис. 5 и 6 [9]. Геометрия водородных связей в $H_2PO_4^-$ -ионе приведена в табл. 5.

Короткая водородная связь $O_7 \dots O_{6,2}$ является асимметричной (см. рис. 4). Однако два P_2 -тетраэдра, которым принадлежат две такие связи, имеют вид "димерного блока". Эти связи вместе с двумя гранями O_6-O_7 (2,524 Å) образуют прямоугольник. Угол $O_6-O_7 \dots O_{6,2}$ равен 92° . Следовательно, P_2 -тетраэдр имеет два кислорода O_6 и O_7 , которые участвуют в образовании коротких водородных связей (O_7 - донор, O_6 - акцептор). Остальные два кислорода участвуют в образовании трех водородных связей с P_1 -тетраэдром (O_5 - донор одной, а O_8 - акцептор двух связей).

P_1 - тетраэдр обладает только тремя кислородами, образующими водородные связи (O_2 и O_4 - доноры, а O_1 - акцептор). Атом кислорода O_3 создает самую короткую связь $P_1 - O_3$ (1,499 Å).

Таким образом, кристаллическая структура NaH_2PO_4 характеризуется наличием цепочек полиэдров натрия вдоль оси X. В таких цепочках чередуются октаэдры N_1 и N_2 , которые связаны через вершины (O_2 и O_3) (см. рис. 5).

В пределах слоя действуют короткие водородные связи, а между слоями - длинные $O_2 \dots O_{8,4}$ и $O_4 \dots O_8$ (2,589 и 2,654 Å соответственно).

Наличием в структуре NaH_2PO_4 сильных (2,50 Å) и средней силы (2,654 Å) водородных связей можно, очевидно, объяснить факт ступенчатой дегидратации дигидрофосфата натрия.

Различия в энергии этих водородных связей довольно значительны. Сделать какие-либо общие количественные выводы

весьма затруднительно, так как точно не установлено координационное число катиона Na_2^+ .

На основании изложенного можно утверждать, что знание кристаллохимических параметров структуры соли позволяет сделать определенные выводы о возможных процессах ее дегидратации.

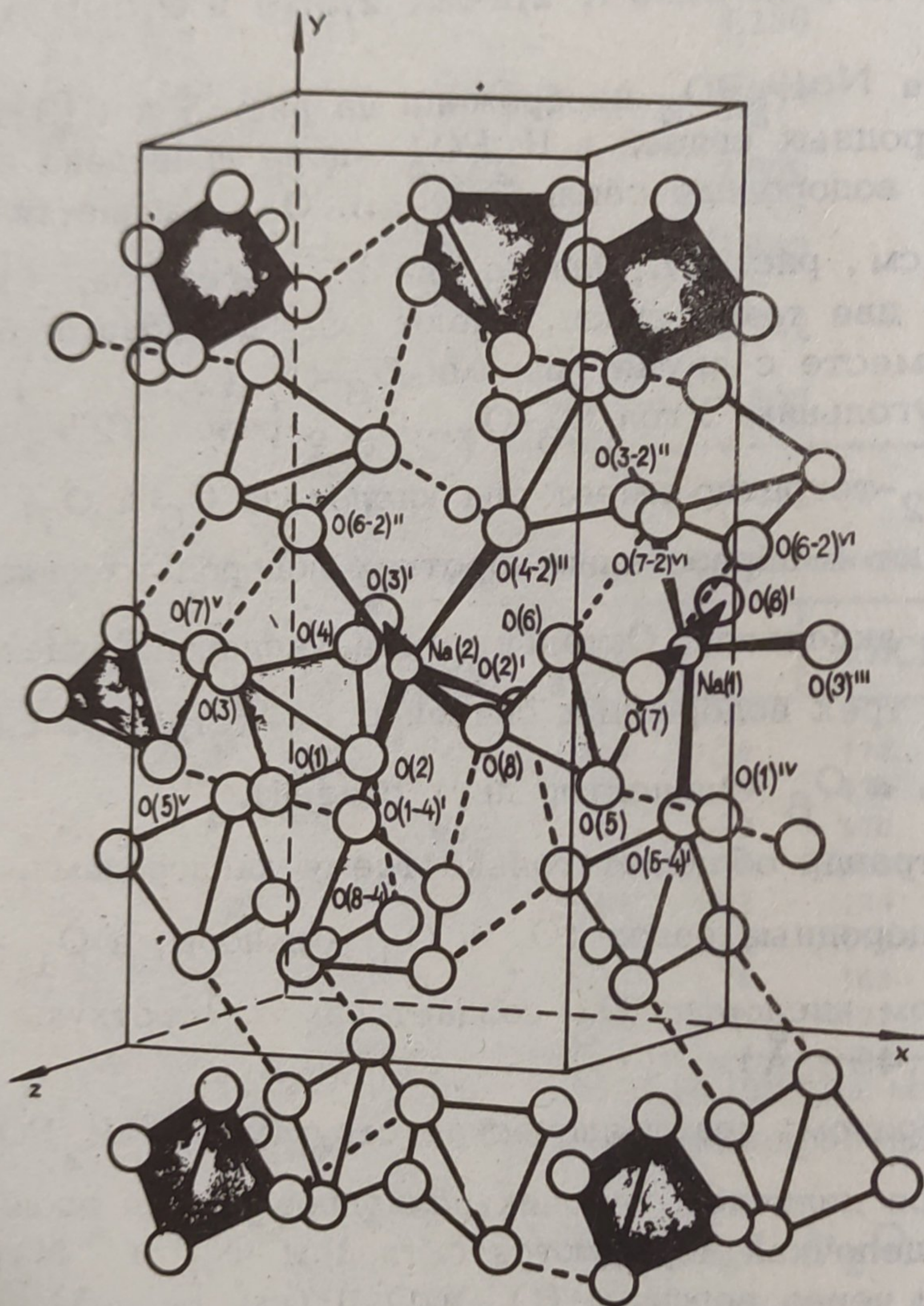


Рис. 6. Элементарная ячейка NaH_2PO_4 в клинографической проекции по Z; координация полиэдра Na дана только для асимметричной ячейки; штрих-пунктирные линии показывают водородные связи в элементарной ячейке (атомы водорода не даны).

Вывод. Изложены вопросы связи процесса термической дегидратации гидратов дигидрофосфата натрия с их кристаллической структурой.

Л и т е р а т у р а

1. Barte H., Catti M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State. The Crystal Structure of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by X-ray and Neutron Diffraction. - Acta cryst. B32, 1976, 987-997.
2. Ferraris G., Franchini M.A. Survey of the Geometry and Environment of Water Molecules in Crystalline Hydrates Studied by Neutron Diffraction. Acta cryst. B28, 1972, 3572-3583.
3. Brown I. D., Shannon R.D. Empirical Bond-Strength-Bond Length Curves for oxides. - Acta cryst. A29, 1973, 266-282.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1971, 373.
5. Дракин С.И. Расстояние $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ в кристаллогидратах и радиусы ионов в водном растворе. - Ж. струк.хим. 4, 1963, 514-520.
6. Рудько П.К. Термодинамическое исследование дигидрофторфосфатов щелочных металлов. Автореф. канд. дис. Минск, 1974.
7. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
8. Catti M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State. Structure of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Orthorhombic Phase) and Crystal Chemistry of the $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Series. - Acta cryst. B32, 1976, 359-363.
9. Catti M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State. NaH_2PO_4 a Crystal Structure with a Short Asymmetrical Hydrogen Bond. - Acta cryst. B30, 1974, 1-6.