

УДК 543.422+548.56

А.И. Волков (канд.хим.наук), В.Н. Яглов (канд.техн.наук)

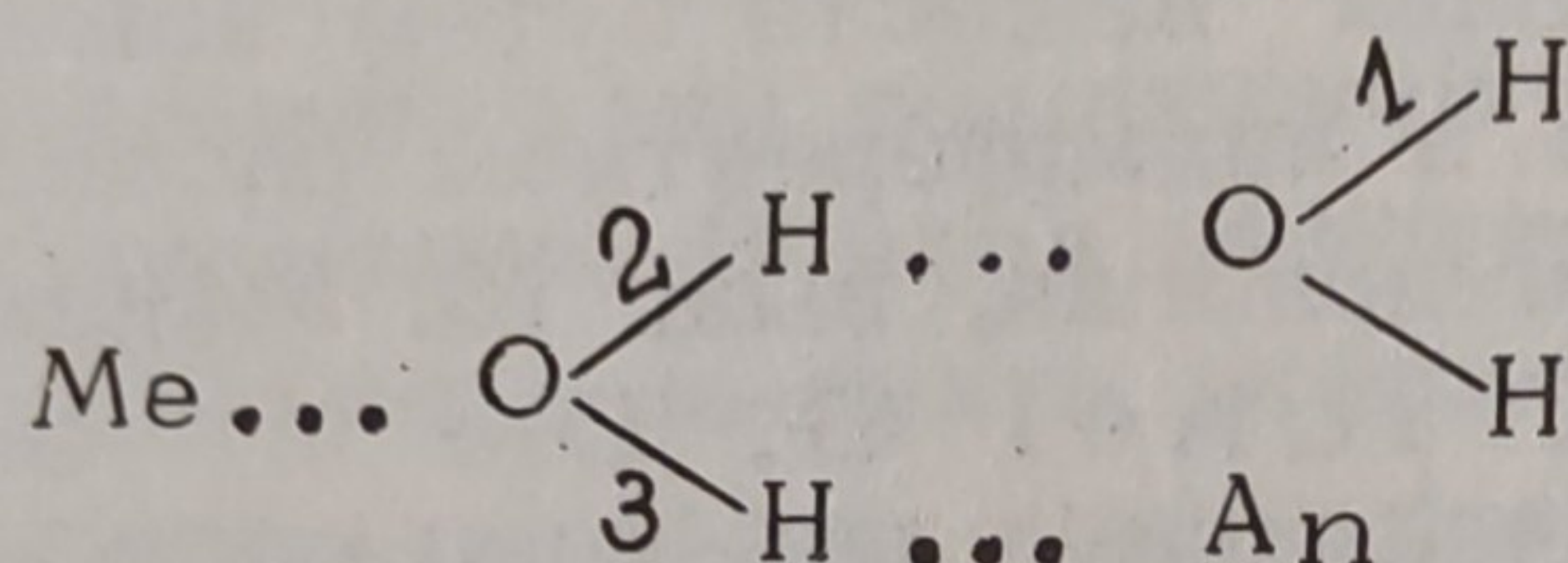
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ
ОРТОФОСФАТОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ. СООБЩЕНИЕ III.
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ЭНЕРГЕТИКИ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ГИДРАТАХ*

Как известно, различные ОН-группировки по-разному проявляются в ИК-спектрах [1]. Вид этих группировок спектроскопически определяется при анализе деформационных колебаний гидратов. Для гидроксильной группы эта область δ ОН располагается ниже 1500 см^{-1} , для воды - в пределах $1580 - 1680 \text{ см}^{-1}$, а для иона гидроксония одно из двух деформационных колебаний лежит в промежутке $1680 - 1800 \text{ см}^{-1}$ [2]. Эти

* I и II сообщения см. в сб.: Химия и химическая технология, вып. 11. Минск, 1976.

интервалы для большинства фосфатов не перекрываются и с достаточно хорошей достоверностью определяют вид OH_x -группировок [1]. За счет водородных связей область валентных колебаний OH_x -групп расширяется до $3750\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Положение полос в этом интервале зависит от прочности водородных связей, что позволяет оценить их по эмпирически найденным правилам [3, 4, 18].

Для гидратированных фосфатов энергия водородных связей довольно значительна [5, 6], о чем говорит сильный сдвиг валентных колебаний OH_x -групп в низкочастотную область, зачастую ниже 3500 см^{-1} . Известно также сильное возмущающее влияние катионов переходных металлов на колебания этих групп [7]. Основываясь на данных фактах, а также на исследованиях Андреева и Беличевой [7], Карякин с сотрудниками [8] выдвинули предположение о существовании комплекса типа



Эта модель для кристаллогидратов фосфатов является вполне реальной при рассмотрении их ИК-спектров, в которых часто наблюдается несколько полос ν_{OH} [6]. Согласно предположению [8], самую высокочастотную полосу можно отнести к колебаниям связи 1, среднюю - связи 2, самую низкочастотную - связи 3, которая наиболее растянута за счет электростатического взаимодействия водорода воды с фосфат-анионом (An). Следствием растяжения связи 3 может явиться первая ступень протолической диссоциации при нагревании, что приводит к появлению более кислых фосфатных анионов по сравнению с исходными [9].

Существование линейной зависимости между смещением частоты и энергией водородной связи впервые найдено Беджером [19]:

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = E \cdot 0,012,$$

где ν_0 - частота изолированной связи (E в ккал).

Эта пропорциональность между смещением частоты $\Delta\nu$ и энергией водородной связи E становится общепринятой [20]. Положение получило развитие в работах Соколова [3], который

установил, что применительно к связи O-H...O формула имеет вид

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = E \cdot 0,016, \text{ где } \nu_0 = 3650 \text{ см}^{-1}.$$

Для воды, образующей H-связь с молекулами окружающей ее среды, Юхневич и Карякин [4] получили зависимости между разностью частот валентных колебаний воды и энергией водородной связи:

$$E_1 = 0,016 (3775 - \nu_{\text{п}} - \delta\nu_{\text{п}}) - \frac{5,8}{3775 - \nu - \delta\nu_{\text{п}}};$$

$$E_2 = E_1 + \frac{\Delta\nu}{61} - \frac{50}{\Delta\nu - 70},$$

где $\delta\nu_{\text{п}} = 45 \left(1 - \frac{10^4}{\Delta\nu^2}\right)$; $\Delta\nu = \nu_{\text{п}} - \nu_{\text{с}}$; $\nu_{\text{п}}$ - чистота противофазных колебаний; $\nu_{\text{с}}$ - синфазные колебания OH-групп воды; E_1 и E_2 - энергии возмущающих водородных связей (в ккал на одну связь).

Достоинство этой формулы состоит в учете взаимного влияния обеих OH-групп молекулы воды при их колебаниях.

Простые соотношения между смещением частоты валентного колебания $\Delta\nu_{\text{с}}$ и энергией водородной связи были получены Беллами и Оуэном [18]. Исходя из их модели, энергия водородной связи приблизительно равна 1 ккал на каждые 50 см⁻¹ величины смещения валентных колебаний OH-групп в молекуле воды.

В случае кристаллогидратов ошибка в определении E_1 и E_2 в среднем составляет 10-15% [10]. Это связано с тем, что расчет по приведенным формулам затруднен, так как кристаллогидратная вода часто проявляется в ИК-спектрах в виде широких и слабозапрещенных полос. Однако точность полученных результатов ограничена не только ошибками измерения, но и приближенным характером самой модели, тем более что величина E , как следует из современных представлений о химической связи, с частотами собственных колебаний явно никак не связана [11].

Значительное количество работ по термической дегидратации выполнено в отрыве от изучения состояния воды в кристаллогидратах [2]. Следует отметить, что данный вопрос является одним из актуальных вопросов, так как присутствие во-

ды значительно влияет на структуру и свойства веществ. В свою очередь структура и свойства веществ влияют на изменение состояния самой воды, ее физико-химических свойств, т.е. обуславливают различный характер и способы связывания молекул воды в структуре гидратов.

Если же принять во внимание многочисленность применяемых методов в зависимости от целей и задач исследования, то становится понятным разнообразие терминов по классификации состояния воды в неорганических гидратах. Так, использование температурного критерия служит для деления воды на "минусовую", "плюсовую", "высокотемпературную", критерия связывания — на "свободную" и "связанную". Исследование поверхностных свойств веществ выделило "адсорбированную, капиллярную" и "межслоевую" воду. Обнаруженные при изучении гидратов продукты диссоциации воды определили следующую номенклатуру: "оксониевая" и "гидролизная" вода. Структурные понятия нашли отражение в терминах "цеолитная", "структурная", "внерешеточная", "координационная", "конструкционная" и т.д.

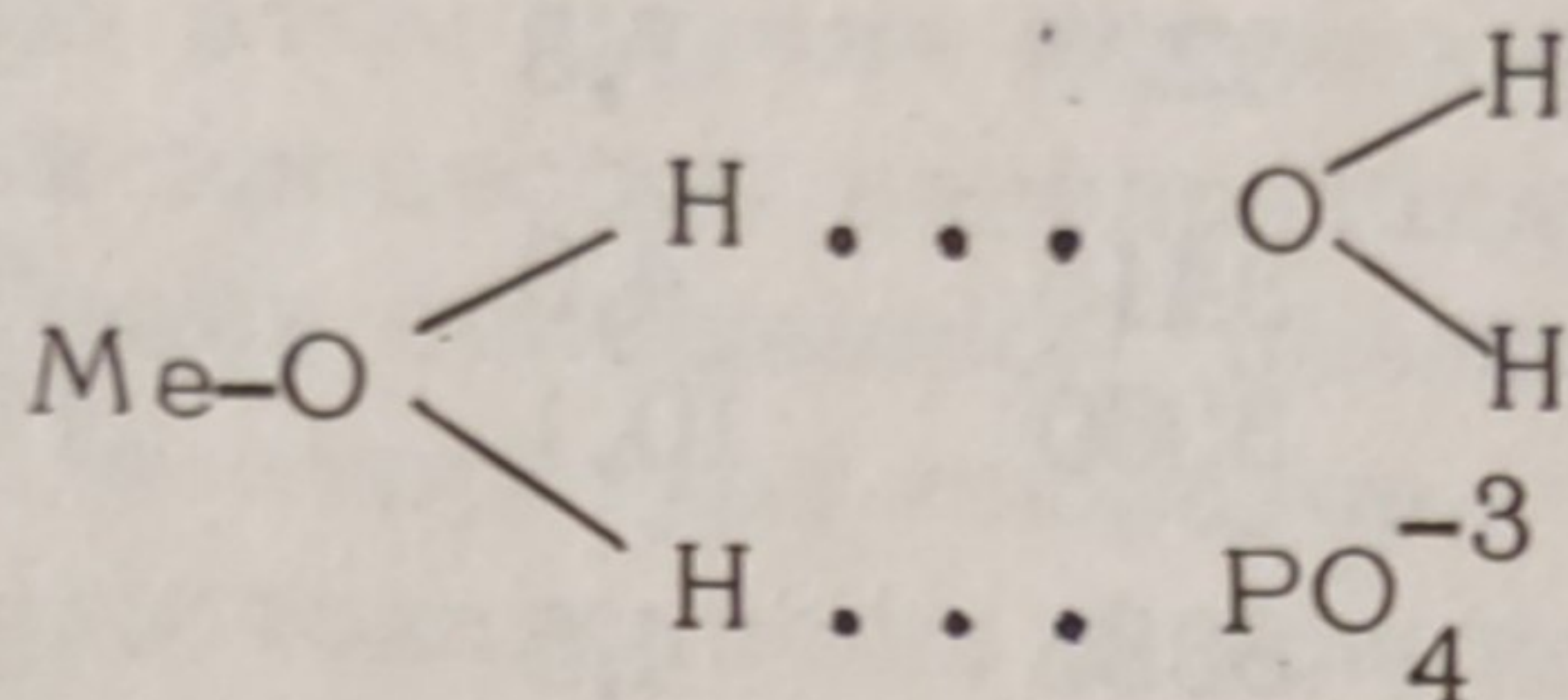
Указано [1], что компоненты подобной градации, основанной на выделении одного свойства или комплекса свойств, оказываются не коррелирующими между собой, а термины не определены и неоднозначны [2].

Наиболее распространены в химии термины, введенные Л.Полингом: "кристаллизационная" и "конституционная" вода. Они связаны с утратой веществом индивидуальных и химических свойств при ее удалении. Исследование колебательных спектров в области валентных колебаний OH_x -связей привело к появлению терминов "сильносвязанная" и "слабосвязанная" вода, основанием для которых послужило экспериментальное монотонное смещение ν -OH полос поглощения в сторону меньших частот по мере усиления водородной связи. Как отмечалось [1], такая характеристика OH_x -группировок по колебательным спектрам позволяет получить довольно подробные сведения как о строении самих OH_x -групп, так и об их влиянии на строение кристаллогидратов.

Приближенные значения энергии H-связи, рассчитанные по формулам из [3, 4, 18], представлены в табл. 1. Определенные различными методами величины согласуются друг с другом, что обусловлено, очевидно, корреляцией между величиной смещения $\Delta \nu$ OH и энергией H-связи.

Полученные результаты свидетельствуют также об образо-

вании между молекулами воды неравноценных водородных связей. Из расчета видно, что величина энергии одной водородной связи (4 - 5 ккал·моль⁻¹) близка к энергии водородной связи, образующейся между молекулами жидкой воды (4-5 ккал·моль⁻¹), другая же связь (6 - 10 ккал·моль⁻¹) более прочная. С этой точки зрения можно говорить о сильно- и слабосвязанной воде. Согласно [8], в этих случаях образуются два типа водородных связей в комплексе:



т.е., с одной стороны, между молекулами воды: $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ (слабая) и с другой - водородная связь между водой и фосфат-анионом: $\text{H}_2\text{O} \dots \text{PO}_4^{-3}$ (сильная). Данная модель предполагает энергетическую неравноценность кристаллогидратной воды. Если же молекулы воды энергетически равноценны, то более вероятно существование структуры типа

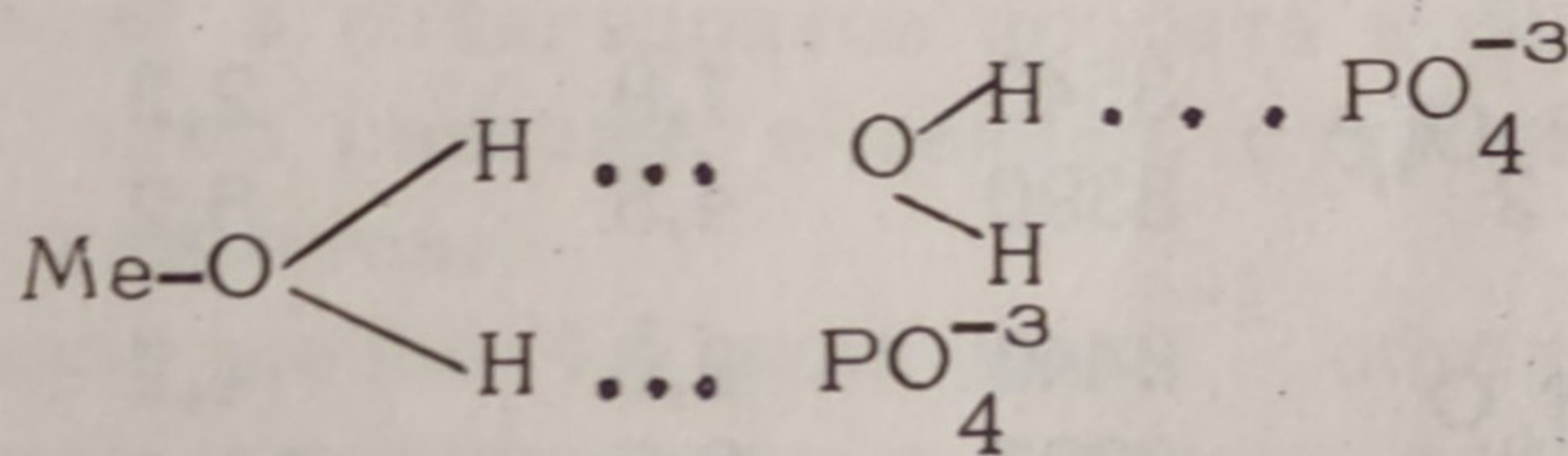


Табл. 1. Частота валентных колебаний и энергии водородных связей в гидратах фосфатов 3d-элементов

Гидрат	$\nu_{\text{OH}},$ см ⁻¹	E_{H}		
		ккал ^х ₋₁ хмоль [3]	ккал ^х ₋₁ хмоль [18]	ккал ^х ₋₁ хсвязь [4]
1	2	3	4	5
$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3415	4,0	4,7	5,2
	3230	7,2	8,4	7,8
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3555	1,6	1,9	-
	3430	3,8	4,4	4,9
	3200	7,7	9,0	8,4

Продолжение

1	2	3	4	5
$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3515	2,3	2,7	-
	3450	3,4	4,0	4,5
	2870	13,4	15,6	13,9
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3400	4,3	5,0	5,5
	3225	7,3	8,5	7,9
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3415	4,0	4,7	5,1
	3060	10,1	11,8	10,7
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{фс}}$	3385	4,5	5,3	5,6
	3145	8,6	10,1	9,8
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ш}}$	3560	1,5	1,8	-
	3330	5,5	6,4	6,5
	3100	9,4	11,0	10,1
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\alpha)$	3515	2,3	2,7	3,7
	3350	5,1	6,0	5,9
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\beta)$	3540	1,9	2,2	3,4
	3390	4,5	5,2	5,2
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3440	3,6	4,2	4,7
	3095	9,5	11,1	10,2
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^*$	3450	3,4	4,0	4,6
	3180	8,0	9,4	8,8
	3060	10,1	11,8	-
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3430	3,8	4,4	4,9
	3150	8,6	10,0	9,3
	3030	10,6	12,4	-
$\text{Ti}_3(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3550	1,7	2,0	-
	3475	3,0	3,5	-
	3410	4,1	4,8	-
	3020	10,8	12,6	-
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3565	1,5	1,7	-
	3430	2,9	3,4	4,1
	3120	9,1	10,6	9,8

* Используются ν -ОН из работ [12, 13].

Естественно, для однозначного ответа необходимо учитывать также возможные изменения других параметров, например структуры гидрата. Однако из-за сложности экспериментальных результатов такая интерпретация достаточно трудна. К тому же следует учесть, что классификация Н-связи по энергии и длине является достаточно условной.

Кроме того, было обнаружено, что симметричные водородные связи крайне редки и ни разу не были обнаружены в кристаллогидратах [11]. В этом случае полученные термодинамические характеристики процессов дегидратации (которые будут рассмотрены в следующих сообщениях) позволяют конкретизировать представления о структуре гидратов.

Как известно, на состояние воды в кристаллогидратах оказывают влияние природа и свойства катиона [14]. Необходимость учета координации воды катионом, возможно, обуславливает различия в энергиях водородной связи воды с одним и тем же анионом. Так, с фосфат-анионом эта энергия колеблется в интервале 6 - 10 ккал·моль⁻¹.

Наличие неравноценных по энергии Н-связей приводит к усложнению ИК-спектров, что установлено для моногидрата гидрофосфата титана и октагидратов фосфата кобальта и никеля (см. табл. 1). С этим связана, очевидно, ступенчатая дегидратация указанных гидратов.

Энергия Н-связи менее 4,5 ккал·моль⁻¹ обусловлена, очевидно, колебаниями ассоциированных молекул воды (~ 3500 см⁻¹) или колебаниями несвязанных гидроксильных групп (~ 3560 см⁻¹). Первое, вероятно, проявляется для межслоевой воды в структуре дигидрата ортофосфата ванадила (V), второе отмечено у модификации дигидрата фосфата железа - штрэнгита и в моногидрате гидрофосфата титана.

В литературе приводятся различные оценки величины энергии Н-связи в жидкой фазе - от 1,3 [21] до 6,8 [22] ккал·моль⁻¹. Отличие связано с тем, что эти оценки относятся к различным процессам. Так, квантомеханическое рассмотрение силы водородной связи без учета изменения координационного числа дает величину E_H 1,3 - 1,6 ккал·моль⁻¹. Цитируемая [23] величина 4,5 ккал·моль⁻¹, рассчитанная Политингом, представляет не энергию разрыва Н-связи, а суммарное изменение энергии водородных и вандерваальсовых взаимодействий.

Возможность образования указанных выше комплексов позволяет отнести полосы, которые наблюдаются в области 650-

580 см^{-1} , к маятниковым колебаниям ($\nu_{\text{R}} \text{H}_2\text{O}$) координационно связанной воды [24], что подтверждается данными работы [6].

Инфракрасные спектры поглощения фосфатов и их кристаллогидратов исследовались авторами [10, 15-17, 25]. Интерпретация колебательных спектров ортофосфатов приведена в работах [26, 27]. Основой при рассмотрении ИК-спектров любых ортофосфатов являются зависимости, установленные этими авторами и подтвержденные в [28].

Однако вид спектра определяется также и строением кристаллической решетки (симметрия кристаллического поля обычно ниже собственной симметрии аниона), что приводит к появлению полос, запрещенных правилами отбора свободного PO_4^{3-} [25]. Последнее следует учитывать в первую очередь для кристаллогидратов фосфатов, в которых особенно сильны водородные связи между анионом и молекулами воды [12].

В ы в о д

Методы расчета энергии межмолекулярного взаимодействия по смещению характеристических полос какой-либо из взаимодействующих групп в ИК-спектре поглощения служат дополнением к термодинамическим характеристикам, особенно в том случае, когда они недостаточно точны или неизвестны.

Л и т е р а т у р а

1. Юхневич Г.В. Применение инфракрасной спектроскопии для изучения воды в минералах. - В сб.: Связанная вода в дисперсных системах. М., 1970, 1, с. 11.
2. Макагун В. Н., Шегров Л.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. - "Успехи химии", 1972, 41, № 11, с. 1937.
3. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи. - В сб.: Водородная связь. М., 1964, с. 7.
4. Юхневич Г.В., Карякин А.В. Соотношение между частотами валентных колебаний молекулы воды и энергией водородной связи. - ДАН СССР, 1964, 156, № 3, с. 681.
5. Мартыненко Б.В. Канд. дис. Бирск, 1973.
6. Дзюба Е.Д., Шегров Л.Н., Печковский В.В. Инфракрасные спектры поглощения кристаллогидратов однозамещенных фосфатов кобальта и никеля. - Ж. прикл. спектроскопии, 1971, 14, № 3, с. 440.
7. Андреев С.Н., Баличева Т.Г. О состоянии молекул воды в кристаллогидратах солей некоторых элементов. - ДАН СССР, 1963,

- 148, № 1, с. 86. 8. Карякин А.В. и др. Изучение гидратации ионов в водных растворах по спектрам поглощения в инфракрасной области. - Ж. теор.эксп.химии, 1966, 2, № 4, с. 494.
9. Лавров А.В. и др. Исследование продуктов дегидратации гексагидрата фосфата хрома. - "Изв. АН СССР. Неорганич. материалы", 1970, 6, № 3, с. 503. 10. Мурадова Г.А. Канд.дис. М., 1969. 11. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973. 12. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л. С. Термическая дегидратация $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. - ДАН СССР, 1969, 184, № 2, с. 391. 13. Щегров Л.Н. и др. Исследование термической дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ методом инфракрасной спектроскопии. - ЖФХ, 1970, 44, № 1, с. 64. 14. Голишников Л.Я. Канд.дис., М., 1968. 15. Маринова Л.А. Канд.дис. Минск, 1972. 16. Рудько П.К. Канд.дис. Минск, 1975. 17. Шамина И.С., Кучкаева И.К., Раховская С.М. Изучение процесса термической дегидратации закиси никеля методом инфракрасной спектроскопии. - ЖФХ, 1971, 45, № 3, с. 527.
18. Bellamy L.J., Owen A.J. A simple relationship between the infra-red stretching frequencies and the hydrogen bond distances in crystals. - Spectrochim. Acta, 1969, 25A, p. 329. 19. Badger R.M. The Relation Between the Energy of Hydrogen Bond and the Frequencies of the O-H Bands. - J. Chem. Phys., 1940, 8, № 3, p. 288. 20. Mitra S.S. Infrared Studies of Nitriles as Proton Acceptors in Hydrogen Bond Formation. - J. Chem. Phys., 1962, 36, N12, p. 3286. 21. Grjotheim K., Krogh-Moe J. On the Correlation between Structure and Some Properties of Water. - Acta Chem. Scand., 1954, 8, N7, p. 1193. 22. Frank H.S. Covalency in the hydrogen bond and the properties of water and ice. - Proc. Roy. Soc. (L), 1958, A247, N1251, p. 481. 23. Nemethy G., Scheraga H.A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water. - J. Chem. Phys., 1962, 36, N12, p. 3382. 24. Gamo I. Infrared Spectra of Water of Crystallization in Some Inorganic Chlorides and Sulfates. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, N6, p. 760. 25. Corbridge D.E.C. Infra-red analysis of phosphorus compounds. - J. Appl. Chem., 1956, 6, N9, p. 456. 26. Cruickshank D.W.J., Robinson B.A. Bonding in orthophosphates and orthosulpha -

tes. - Spectrochim. Acta, 1966, 22, N3, p. 555. 27. Chapman A.C., Trirlwell L.E. Spectra of phosphorus compounds - 1. The infra-red spectra of orthophosphates. - Spectrochim. Acta, 1964, 20, N6, p. 937. 28. Guerchais J.E., Leroy M.J., Rohmer R. Etude infrarouge de l'ion MnO_4^{3-} . Comparaison avec d'autres ions tetraedriques. - Compt. rend., 1965, 261, N18, p. 3628.