

ной модуляции $q = 0,34742(15)b^*$. Полученные результаты уточнили литературные данные по структуре соединения, полученные в трехмерном пространстве.

4. Проведенное исследование показало, что полнопрофильный анализ является удобным инструментом для исследования модулированных структур полифосфатов трехвалентных металлов, несмотря на значительное количество уточняемых параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. New York and London: Plenum Press. 1995. 408 p.
2. *Van der Meer H.* // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. P. 2423—2426.
3. *Hong H. Y. P.* // Acta Cryst. 1974. Vol. 30. P. 1857—1861.
4. *Imoto H., Fukuoka H., Tsunesaw S.* et al. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4172—4181.
5. *Мурашова Е. В., Чудинова Н. Н., Илюхин А. Б.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 229—232
6. *Höppe H. A., Sedlmaier S. J.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 3467—3474.
7. *Höppe H. A.* // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1786—1791.
8. *Smaalen van S.* Incommensurate Crystallography. New York: Oxford University Press Inc. 2007. 270 p.
9. *Watson I. M., Borel M. M., Chardon J., Leclaire A.* // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 111. P. 253—256.
10. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* JANA2006. Institute of Physics of the Czech Republic, Praha (<http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>).
12. *March A.* // Z. Kristallogr. 1932. Vol. 81. P. 285—297.
13. *Dollase W. A.* // J. Appl. Cryst. 1986. Vol. 19. P. 267—272.
14. *Werner P. E. M.* // J. Appl. Cryst. 1985. Vol. 18. P. 367—370.

УДК [546.185 + 546.226]:543.42-74

И. Е. МАЛАШОНОК

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

При изучении неорганических кристаллогидратов большое внимание уделяется состоянию воды в веществе. Диагностика состояния воды в твердой фазе важна при обсуждении химических реакций с участием кристаллогидратов, в частности процессов их термической дегидратации и регидратации безводных форм.

Методы инфракрасной спектроскопии являются весьма информативными при исследовании состояния воды в кристаллогидратах. Методы спектроскопии дают критерии для выявления прочности связывания молекул воды, установления идентичности молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата.

Цель настоящей работы — анализ инфракрасных спектров большого числа неорганических кристаллогидратов, установление влияния природы аниона и катиона, входящих в состав кристаллогидратов, на характер связи молекул воды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для регистрации инфракрасных спектров использовали инфракрасный спектрофотометр «Spercord-75IR» производства фирмы «Карл Цейсс, Йена». Образцы для записи спектров готовили, используя методику прессования в бромиде калия в качестве матрицы. ИК-спектры записаны в интервале частот 4000—400 см⁻¹. Термоаналитические кривые записаны на дериватографе Q-1500D с использованием в качестве образца сравнения прокаленного оксида алюминия; тигли платиновые или керамические; скорость нагревания от 2,5 до 10 град/мин; атмосфера — статическая.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многие соли при синтезе из растворов кристаллизуются в виде гидратов. Как показывает экспериментальный материал, молекулы воды, входящие в состав неорганических кристаллогидратов, не являются нейтральными структурными элементами в решетке гидрата, а участвуют в различных взаимодействиях с катионной и анионной подрешеткой соли. Состояние воды в кристаллогидратах, т. е. способ расположения и характер связи ее молекул с другими элементами кристаллической решетки, в значительной степени определяет ход термической дегидратации этих соединений. Основными видами взаимодействия молекул воды со структурными элементами решетки гидрата являются координация катионом и участие в образовании водородной связи. В этом проявляется характерная особенность, определяющая практически все свойства воды в конденсированном состоянии, заключающаяся в способности ее молекул одновременно быть донором электронов и донором протонов. Водородная связь может быть образована либо с анионом соли, либо с другими молекулами воды. Участие в образовании водородной связи приводит к уменьшению силовой постоянной O—H-связи. В водородной связи OH...O ковалентно связанный атом водорода образует связь с другим атомом O. Водородная связь сильнее вандерваальсова взаимодействия, но слабее ковалентной связи. Водородная связь может быть легко разрушена при повышении температуры.

H₂O — угловая трехатомная молекула. Три типа колебаний молекулы воды показаны на рис. 1.

Молекула воды обладает дипольным моментом ($\mu = 1,85$ Д), который изменяется во время симметричного валентного колебания (рис. 1, а). Для несвязанных молекул воды частота такого колебания $\nu_{\text{с}}\text{OH}$ 3657 см⁻¹. Антисимметричное валентное колебание $\nu_{\text{ас}}\text{OH}$ (рис. 1, б) также ИК-активно, для несвязанных молекул воды частота $\nu_{\text{ас}}\text{OH} = 3756$ см⁻¹. Движение атомов водорода по направлению друг к другу, а затем в обратном направлении (рис. 1, в) приво-

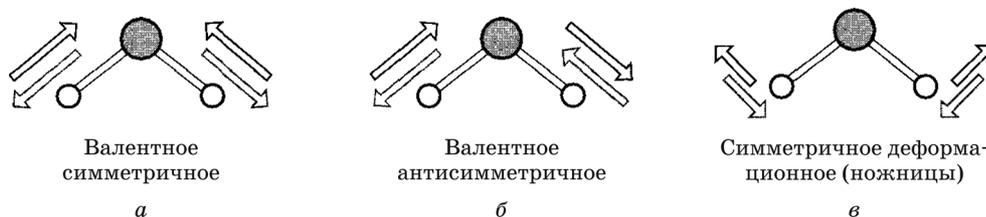


Рис. 1. Валентные и деформационные колебания молекулы воды

дит к симметричному деформационному колебанию типа «ножницы» $\delta\text{НОН}$, сопровождающемуся изменением дипольного момента, наблюдается полоса 1595 см^{-1} для свободной молекулы воды.

При образовании водородной связи функция потенциальной энергии свободных ОН-групп видоизменяется, она становится шире, и колебательные уровни становятся ближе, что проявляется в изменении силовых характеристик молекулы воды.

Наиболее характерными проявлениями водородной связи в колебательном спектре воды являются низкочастотный сдвиг, возрастание интенсивности и значительное уширение полосы валентных колебаний ОН-групп. Эти изменения в спектре воды служат своеобразным критерием участия ее молекул в образовании водородной связи. Наиболее часто используемой экспериментальной величиной, получаемой из ИК-спектров поглощения, является сдвиг полосы валентных колебаний воды $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$, где ν_0 — частота валентного колебания воды в отсутствие водородной связи. Низкочастотное смещение полосы $\nu\text{ОН}$ достаточно хорошо коррелирует с длиной связи $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$, и на основании этого были предложены многочисленные эмпирические и полуэмпирические зависимости, позволяющие приближенно оценить величины $R(\text{O}-\text{O})$ и $r(\text{O}-\text{H})$ из спектроскопических данных. Установлена также зависимость между низкочастотным сдвигом полосы $\nu\text{ОН}$ и энергией водородной связи, дающая возможность охарактеризовать относительную прочность водородной связи [1].

Анализ инфракрасных спектров [2—5] показывает, что энергия водородной связи, образуемой молекулой воды и анионом соли, увеличивается с усилением протонакцепторной способности анионов, образующих кристаллогидраты. Критерием протонакцепторной способности анионов может служить величина константы диссоциации соответствующей кислоты или отрицательный логарифм константы диссоциации pK . Сопоставление величин констант диссоциации позволяет сделать вывод об уменьшении протонакцепторной способности в ряду $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.

Конденсированные фосфаты отличаются большим разнообразием структур. Их можно подразделить на конденсированные фосфаты цепочечного строения (дифосфаты, трифосфаты...) и конденсированные фосфаты циклического строения (циклотрифосфаты, циклотетрафосфаты, циклогексафосфаты...). Согласно значениям констант диссоциации, циклические конденсированные фосфорные кислоты являются более сильными, чем цепочечные. Поэтому фосфатные анионы цепочечного строения обладают большей протонакцепторной способностью, чем циклические фосфатные анионы, что обуславливает их способность образовывать более прочные водородные связи. При этом прочность связи молекул воды в кристаллической решетке уменьшается в ряду $\text{PO}_4^{3-} > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} > \text{P}_4\text{O}_{12}^{4-} > \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$.

Так, значения частот валентных колебаний $\nu\text{ОН}$ для кристаллогидратов конденсированных фосфатов циклического строения в основном проявляются выше 3200 см^{-1} (табл. 1), что свидетельствует о слабых водородных связях с участием молекул воды.

Для гидратов цепочечных конденсированных фосфатов значения частот полос $\nu\text{ОН}$ наиболее прочно связанных молекул воды обычно ниже 3200 см^{-1} (табл. 2). Увеличение протонакцепторной способности анионов способствует образованию более прочных водородных связей.

Таблица 1

Максимумы полос поглощения наиболее низкочастотных полос ν_{OH} в ИК-спектрах кристаллогидратов циклических конденсированных фосфатов, см^{-1}

3340 см^{-1} — $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3336 см^{-1} — $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3471 см^{-1} — $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3570 см^{-1} — $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
3410 см^{-1} — $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3280 см^{-1} — $\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3430 см^{-1} — $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3250 см^{-1} — $\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3310 см^{-1} — $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3200 см^{-1} — $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3250 см^{-1} — $\text{Ln}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3450 см^{-1} — $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3260 см^{-1} — $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\approx 3240 \text{ см}^{-1}$ — $\text{Ln}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3260 см^{-1} — $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3421 см^{-1} — $\text{Na}_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Максимумы полос поглощения наиболее низкочастотных полос ν_{OH} в ИК-спектрах кристаллогидратов цепочечных конденсированных фосфатов, см^{-1}

3045 см^{-1} — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3005 см^{-1} — $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3200 см^{-1} — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3080 см^{-1} — $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
3200 см^{-1} — $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3200 см^{-1} — $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3188 см^{-1} — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трикл.	3200 см^{-1} — $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3100 см^{-1} — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ орторомб.	3220 см^{-1} — $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3130 см^{-1} — $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3065 см^{-1} — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3150 см^{-1} — $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3100 см^{-1} — $\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3110 см^{-1} — $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3100 см^{-1} — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3045 см^{-1} — $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

На рис. 2 показана графическая зависимость наиболее низкочастотной полосы ν_{OH} (приведено усредненное значение) от значения рК соответствующих анионам кислот.

Существующую разбежку значений ν_{OH} для кристаллогидратов с одним и тем же анионом можно объяснить влиянием природы катиона. Воздействие катиона на молекулу воды подобно воздействию аниона, т. е. связь $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды ослабляется при координации воды катионом, спектроскопическое проявление такого взаимодействия идентично увеличению прочности водородной связи. В аквакомплексах переходных металлов степень влияния катиона на воду зависит от радиуса, электронного строения катиона, его эффективного заряда. Проявляется тенденция к увеличению прочности связывания воды катионом с уменьшением константы диссоциации по последней ступени соответствующего катиону основания. Катионы переходных металлов можно расположить в следующий ряд согласно изменению энергии связи воды в твердых аквакомплексах:

	$\text{Mn}^{2+} <$	$\text{Fe}^{2+} <$	$\text{Co}^{2+} <$	$\text{Ni}^{2+} <$	$\text{Cu}^{2+} >$	Zn^{2+}
рК	3,3	3,89	4,4	4,60	6,47	4,4

Подтверждением такой зависимости являются значения частот колебаний ν_{OH} для изоструктурных кристаллогидратов: $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (3130 см^{-1}) > $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (3070 см^{-1}) > $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (3040 см^{-1}); значения ν_{OH} для моногидратов сульфатов $MeSO_4 \cdot H_2O$: Mn^{2+} (3390) > Fe^{2+} (3260) > Co^{2+} (3180) > Ni^{2+} (3060) > Zn^{2+} (3250); рис. 3 [4].

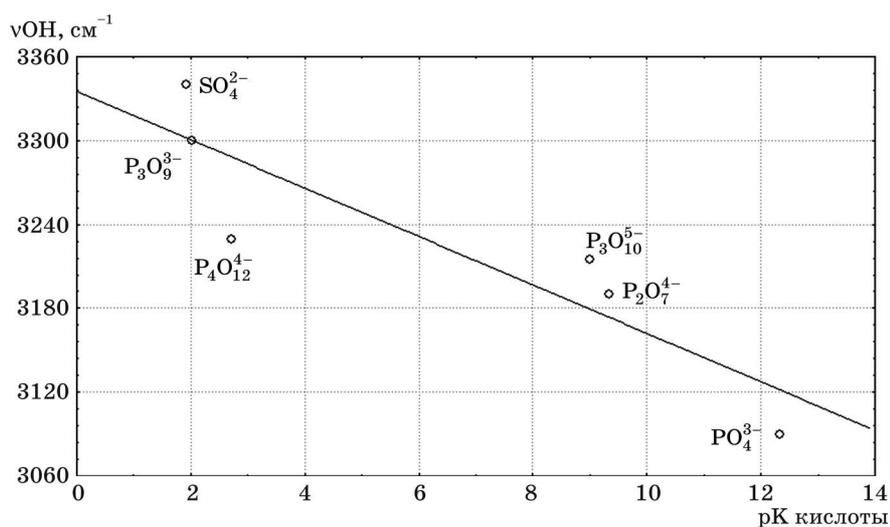


Рис. 2. Зависимость положения низкочастотных полос ν_{OH} от значений рК соответствующих кислот

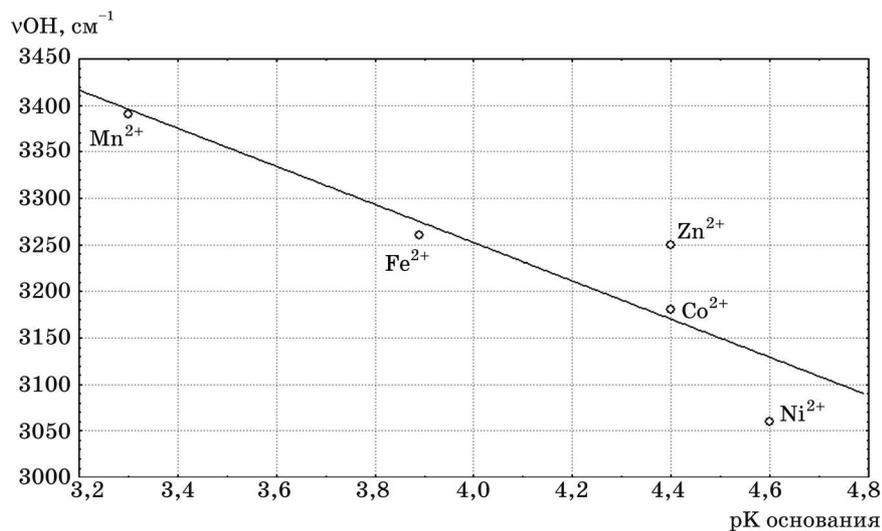
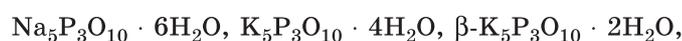


Рис. 3. Зависимость положения низкочастотных полос валентных колебаний воды от рК основания для $MeSO_4 \cdot H_2O$

Особенности вхождения молекул воды в структуру кристаллогидратов предопределяют механизм их дегидратации. Температурные пределы процесса дегидратации связаны с прочностью связывания молекул воды. Ступенчатая дегидратация чаще всего является следствием неэквивалентности молекул воды в структуре. Размывание температур дегидратации в температурную область наблюдается при обезвоживании гидратов, когда проявляется диссоциация воды.

Слабо связанные молекулы воды удаляются без разрушения структуры вещества. Например, многие безводные циклофосфаты вследствие наличия в кристаллогидратах непрочных водородных связей могут быть получены путем дегидратации кристаллогидратов. Таким способом можно получить $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

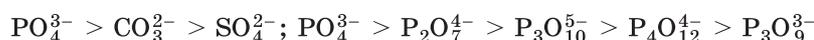
При дегидратации цепочечных



где молекулы воды образуют прочные водородные связи, происходит разрушение структуры аниона.

ВЫВОДЫ

Анализ инфракрасных спектров неорганических кристаллогидратов, позволил установить влияние природы аниона и катиона на характер связи молекул воды в кристаллогидрате. Показано, что с уменьшением протоноакцепторной способности анионов в рядах



уменьшается прочность связи молекул воды в кристаллической решетке. Результаты исследования влияния катионов на положение полос в инфракрасных спектрах, отвечающих колебаниям молекул воды, показали, что координация воды металлом также приводит к низкочастотному сдвигу νOH . Величина смещения полос νOH в сторону низких частот определяется поляризующими свойствами катиона и возрастает с увеличением $r\text{K}$ соответствующего основания. Особенности связывания молекул воды в структуре кристаллогидратов предопределяют механизм их дегидратации. Слабо связанные молекулы воды преимущественно удаляются без разрушения структуры вещества, при удалении прочно связанной воды происходит разрушение структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Novak A. // Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules. Proc. NATO Adv. Study Inst. Athens. 1978, Dordneht. 1979. P. 279—303.
2. Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д., Малашенок И. Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.
3. Мельникова Р. Я., Печковский В. В., Дзюба Е. Д., Малашенок И. Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. М.: Наука, 1985. 240 с.
4. Воробьев Н. И., Малашенок И. Е., Люцко В. А., Мельникова Р. Я. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты / Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь. 1993. 258 с.
5. Жарский И. М., Воробьев Н. И., Мельникова Р. Я. и др. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь. 1996. 372 с.