

УДК 541-20

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ЧУВАЕВ, И. В. ПОТАПОВА, З. Н. ПРОЗОРОВСКАЯ,
академик В. И. СПИЦЫН

СПЕКТРЫ П.М.Р. ГИДРАТОВ ОКСОХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

В структуре хлорокисей циркония и гафния вода играет важную роль, особенности которой нельзя считать выясненными. Рентгеноструктурные исследования этих соединений в кристаллическом виде (¹⁻³) и водном растворе (⁴) показывают, что состав комплекса может быть выражен формулой $[\text{Me}_4(\text{OH})_8 16\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3 \cdot a\text{q}$; здесь и дальше $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$. Катион построен таким образом, что четыре атома металла связаны между собой двойными гидроксо-мостиками. Кроме того, каждый атом металла координирует четыре молекулы воды. Ионы хлора находятся вне комплекса и с металлом непосредственно не связаны.

Выводы работ (¹⁻³) относительно положения воды и гидроксильных нельзя рассматривать как определенные. Однако на основании их состав октагидратов $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ должен включать две гидроксогруппы и две структурно неэквивалентные группы молекул воды.

В нашей работе указанные особенности протонной структуры кристаллических хлорокисей циркония и гафния исследовались методами п.м.р.

Восьмиводные хлорокисы $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получались из технических двуокисей соответствующих металлов по методике (⁵). Содержание металла в соединениях определялось методом весового анализа (⁶). Гидраты состава, приведенного в табл. 1, готовились выдерживанием исходных октагидратов при различных условиях до постоянной массы. Полученные поликристаллические образцы запаивались в стеклянные ампулы. Первые производные линий поглощения п.м.р. записывались на спектрометре я.м.р. широких линий при температурах 80 и 300° К. Регистрация спектров при 80° К исключает влияние молекулярного движения и позволяет анализировать характер групп OH_n гидрата. Вторые моменты линий (⁷), вычисленные по экспериментальным спектрам, приведены в табл. 1. Там же даны отношения компонент линий, характеризующие относительные количества структурно неэквивалентных групп OH .

Рассмотрим прежде всего спектры восьмиводных гидратов $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, записанные при 80° К (рис. 1, а, б).

Эти линии имеют ширину 13–14 гс и в общем характерны для фиксированной гидратной решетки с заметным вкладом от межмолекулярных дипольных взаимодействий. Вторые моменты спектров (табл. 1) заметно превышают значения для изолированных молекул воды (18–20 гс²). Межмолекулярный вклад особенно велик в $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что сказывается в величине второго момента, $\Delta H^2 = 30 \text{ гс}^2$, и менее разрешенной форме крыльев спектра (рис. 1а).

Вид центральной части спектров $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ допускает присутствие более узкой линии с $\delta H = 7\text{--}8 \text{ гс}$. Поэтому можно предположить присутствие системы протонов с межъядерными расстояниями большими, чем у молекулы воды. Такой системой могут быть гидроксогруппы. Линия групп OH также уширена сильным межмолекулярным взаимодействием, что подтверждается спектрами менее водных гидратов. При дегидратации уширение линий сильным дипольным взаимодействием снимается.

Таблица 1

Условия дегидратации и данные п.м.р.

№№ п.п.	Соединение	Условия дегидратации	Второй момент, гс ²		Отношение площадей линии поглощения широкая/узкая	
			80° К	300° К	80° К	300° К
1	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Исходн.	30	13	—	1
2	ZrOCl ₂ ·6H ₂ O	На воздухе	25	—	—	2
3	ZrOCl ₂ ·5H ₂ O	40° С	22	20	4	4
4	ZrOCl ₂ ·4H ₂ O	Над Н ₂ SO ₄	20	18	3	3
5	ZrOCl ₂ ·<4H ₂ O	100° С	15	—	—	—
6	HfOCl ₂ ·8H ₂ O	Исходн.	25	—	—	1
7	HfOCl ₂ ·6H ₂ O	На воздухе	23	—	—	2
8	HfOCl ₂ ·5H ₂ O	40° С	22	20	4	4
9	HfOCl ₂ ·4H ₂ O	Над Н ₂ SO ₄	20	17	3	3
10	HfOCl ₂ ·<4H ₂ O	100° С	15	—	—	—

В спектрах пяти- и четырехводных гидратов центральная линия четко разрешается (рис. 1в). На рис. 1в дана линия п.м.р. гидрата ZrOCl₂·4H₂O. Такой же вид имеет спектр HfOCl₂·4H₂O и соответствующих пятиводных гидратов. Линия (рис. 1в) определенно обнаруживает присутствие изолированных протонов типа групп ОН. Для оценки относительного количества последних в составе оксохлоридов необходимо знать форму хотя бы одного из компонентов спектра. Для системы невзаимодействующих спинов поликристаллического образца нормализованная форма линии записывается следующим образом:

$$F(H) = \omega_1 F_1(H) + (1 - \omega_1) F_2(H),$$

где ω_1 — доля протонов в молекулах воды; $F_1(H)$ и $F_2(H)$ — функции формы линии молекул воды и групп ОН соответственно.

Для расчета $F_1(H)$ использован метод Пейка (⁸, ⁹), согласно которому первая производная от $F_1(H)$ записывается как

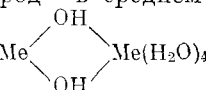
$$F'_1(H) = K \int_{-\infty}^{+\infty} (H - H') p(\alpha, H - H_0) s(\beta, H' - H) dH,$$

где p — функция формы линии двухспиновой системы поликристалла без учета межмолекулярных взаимодействий; s — гауссова функция, определяющая межмолекулярное дипольное взаимодействие протонов; α и β зависят от межпротонных расстояний в структуре гидрата; K — нормировочный множитель.

Подбирая α и β , можно найти форму линии, в наибольшей степени совпадающую с экспериментальным спектром. Для гидратов MeOCl₂·5H₂O и MeOCl₂·4H₂O такая форма линии получается при $r_{H_2O} = 1,63$ Å и $\beta = 1,6$ гс; r_{H_2O} — межпротонное расстояние молекул воды.

Сравнение расчетной и экспериментальной форм линий позволяет найти отношение узкой линии групп ОН и широкой — молекул H₂O. Это отношение для спектров при 80° К (табл. 1) показывает, что исследованные соединения содержат две группы ОН на атом металла.

Второй момент линии групп ОН равен 3 гс². Если отнести эту величину к взаимодействию двух соседних гидроксогрупп без учета дипольных вкладов остальных протонов, то расстояние протон — протон, вычисленное по второму моменту (⁷), получается 2,2 Å. Согласно (¹), расстояние металл — металл в комплексе [Me₄(ОН)₈(H₂O)₁₆]⁸⁻ составляет 3,57 Å, а металл — кислород — в среднем 2,24 Å. При этом расстояние ОН — ОН фрагмента

(H₂O)₄ Me  Me(H₂O)₄ будет ~ 2,7 Å. Такое значение предполагает образо-

вание водородной связи $\text{OH}\dots\text{OH}$ (¹⁰), и $r_{\text{H}-\text{H}} = 2,2 \text{ \AA}$ оказывается вполне правдоподобным для двойного гидроксо-мостика.

Такую оценку следовало бы провести по спектру п.м.р. образца, содержащего только группы OH . Однако получить безводную структуру в данном случае невозможно. Прогрев хлорокисей $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при температуре $80\text{--}100^\circ \text{C}$ приводит к заметному разложению с удалением хлора (¹¹). Действительно, спектр образцов $\text{MeOCl}_2 \cdot < 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1з) показывает увеличение узкого компонента за счет частичного гидролиза в ходе обезвоживания.

Расстояние между протонами двойного гидроксо-мостика в октагидратах, возможно, несколько больше $2,2 \text{ \AA}$ за счет поляризации мостиковых атомов кислорода. Известно, что связывая два иона металла, гидроксогруппа способна почти полностью терять свойства основания (¹²). Увеличение

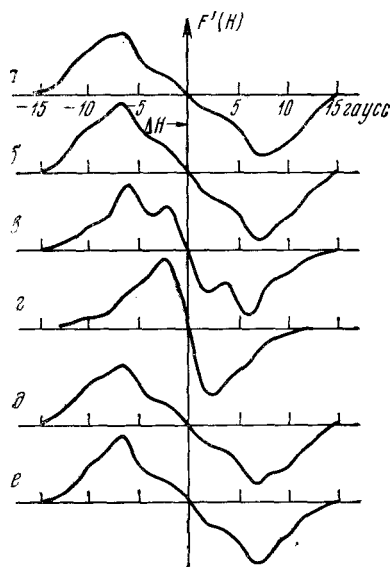


Рис. 1. Первые производные линий п.м.р. гидратов $\text{MeOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Zr}$, Hf при 80°K . а — $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{ZrOCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; г — $\text{ZrOCl}_2 \cdot < 4\text{H}_2\text{O}$; д — $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; е — $\text{HfOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

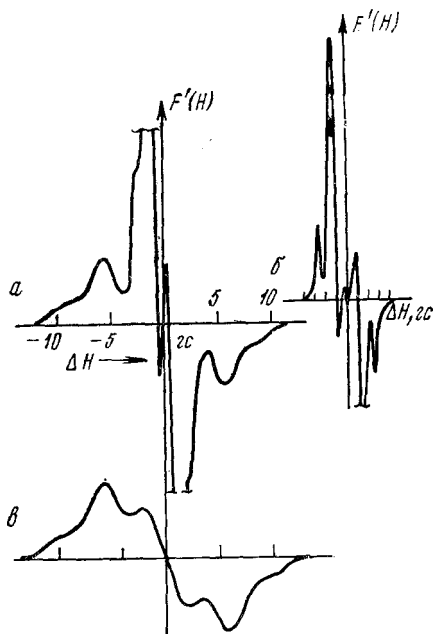


Рис. 2. Первые производные линий п.м.р. гидратов $\text{ZrOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 300°K . а — $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; б — центральная линия спектра $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{ZrOCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (спектры соответствующих гидратов Hf аналогичны).

лабильности протонов группы OH должно приводить к заметным взаимодействиям их с окружающими молекулами воды. Вероятно, подобным взаимодействием обусловлено повышенное значение второго момента и форма линии $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 80°K . В таком случае, степень поляризации гидроксогрупп оказывается большей в комплексе циркония. Нельзя исключить и парного взаимодействия молекул воды через H -связи. Конечно, эти предположения нуждаются в более тщательном исследовании.

О характере связей молекул воды в структуре исследованных хлорокисей можно судить, сравнивая спектры п.м.р., полученные при 80 и 300°K . При 300°K спектр $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а, б) состоит из центрального интенсивного дублета с $\delta H = 2,3 \text{ гс}$ и широкой линии с $\delta H = 12 \text{ гс}$. Широкая линия соответствует молекулам воды, сохраняющим фиксированное положение в решетке. Вклад в центральную линию (рис. 2б) дают молекулы воды, находящиеся в специфическом реориентационном движении. Отношение площадей компонент спектра (табл. 1) показывает, что че-

тыре молекулы воды сохраняют при 300° К постоянную координацию, а три переходят в динамическое состояние. В спектрах гидратов $\text{MeOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ движение сохраняет одна молекула воды; в гидратах $\text{MeOCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MeOCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ форма линии отвечает только жесткой решетке молекул воды (рис. 2а) и совпадает с формой линий при 80° К (рис. 1а). Таким образом, в структуре $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ различаются две структурно неэквивалентные группы молекул воды. Одну из них, включающую четыре прочно связанные H_2O , следует отнести к первой координационной оболочке металла. Вторая группа из трех молекул занимает в структуре энергетически более свободные положения и легко удаляется при обезвоживании.

Выяснение вида движения молекул воды в структуре $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ не является целью данной работы. Очевидно, однако, что наблюдаемый переход не обусловлен изотропным вращением, так как последнее приводит к синглетным линиям.

В соответствии с работой (¹³), вращение межпротонного вектора изолированной молекулы H_2O относительно биссектрисы угла НОН уменьшает ширину линии жесткой решетки вдвое, а второй момент — вчетверо. Дублетная форма спектра при этом сохраняется. Такой вид заторможенного вращения молекул H_2O в кристаллогидратах встречается достаточно часто (¹⁴⁻¹⁶) и обусловлен структурными особенностями и симметрией мест локализации воды.

В случае гидратов $\text{MeOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ дублетное расщепление линии воды остается при переходе к комнатной температуре, но параметры спектров меняются значительно больше. Возможно, это связано с изменением положения оси вращения в пространстве при сохранении преимущественной ориентации ее.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает присутствие групп ОН и структурную неэквивалентность молекул воды, следующую из формулы комплексов $[\text{Me}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]\text{Cl}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, спектры п.м.р. обнаруживают некоторые особенности структуры в жесткой системе Н-связей и в специфической реориентации молекул воды внешней сферы.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Clearfield, P. A. Vaughan, *Acta crystallogr.*, **9**, 555 (1956). ² В. Т. Мейер, *Naturwiss.*, **118**, 34 (1930). ³ H. R. Hoekstra, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2488 (1949). ⁴ G. M. Muha, P. A. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **33**, 194 (1960). ⁵ M. Falinski, *Ann. Chim.*, (11), **16**, 237 (1941). ⁶ А. Лёше, *Ядерная индукция*, ИЛ, 1963. ⁷ С. В. Елинсон, К. И. Петров, *Аналитическая химия циркония и гафния*, М., 1965. ⁸ G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **16**, 327 (1948). ⁹ A. Porte, H. Gutowsky, J. Boggs, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1695 (1962). ¹⁰ А. Ф. Уэллс, *Строение неорганических веществ*, ИЛ, 1948. ¹¹ Л. Н. Комиссарова, В. Е. Плющев, И. Н. Кременская, *ЖНХ*, **5**, в. 3, 586 (1960). ¹² *Химия координационных соединений*, ред. Дж. Бейлар, мл., Д. Буш, ИЛ, 1960, стр. 21. ¹³ H. S. Gutowsky, F. F. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950). ¹⁴ В. Ф. Чуваев, Р. Л. Давидович, Ю. А. Буслаев, *Сборн. Радиоспектроскопические и квантово-механические методы в структурных исследованиях*, «Наука», 1967, стр. 208. ¹⁵ С. П. Габуда, А. Г. Лундин, *ЖЭТФ*, **55**, 1066 (1968). ¹⁶ В. Ф. Чуваев, В. И. Сныпын и др., *ДАН*, **200**, 160 (1971).