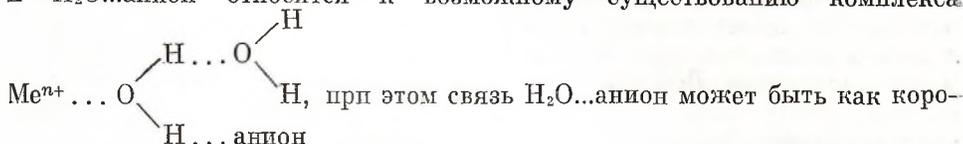


Академик В. И. СПИЦЫН, И. Е. МИХАЙЛЕНКО, Ю. В. ВОРОНИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТА
МАГНИЯ МЕТОДОМ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

Многоводные кристаллогидраты представляют собой интересный класс соединений с точки зрения различной связи молекул воды в кристаллической решетке (1, 2). При исследовании кристаллогидратов с различными анионами (2) найдено, что энергия связи H₂O...анион зависит от эффективного отрицательного заряда аниона или степени ионности связи катион-анион. Наличие неодинаковых по прочности водородных связей H₂O...H₂O и H₂O...анион относится к возможному существованию комплекса



Имеющиеся литературные данные относятся к кристаллогидратам состава A·nH₂O, где n — целое или дробное число. Однако в ряде случаев, особенно при реакциях в гетерогенных системах, большое значение имеют метастабильные состояния — сосуществование нескольких кристаллогидратов одновременно. Подобное состояние вещества является более реакционноспособным и, как установлено (3-7), наиболее каталитически активным, по сравнению с какой-либо одной формой. Нами была установлена (8, 9) корреляция между каталитической активностью катализаторов в метастабильном состоянии и спектрами и.-к. и п.м.р.

В данной работе были исследованы и.-к. спектры кристаллогидратов сульфата магния, находящихся в метастабильном состоянии (т. е. с составом, отвечающим формуле MgSO₄·(n, m, p)H₂O, где n, m, p — целые или дробные числа) с содержанием воды от 0,97 до 48,0%. Препараты готовились растворением MgSO₄ (ч.д.а.) в дистиллированной воде и дальнейшим выпариванием раствора при комнатной температуре в случае получе-

Таблица 1

Значение энергии водородной связи кристаллогидратов сульфатов магния (ккал/связь·моль)

№ препарата	Содержание воды, %	$\Delta\nu^*$, см ⁻¹	E'	E''	№ препарата	Содержание воды, %	$\Delta\nu^*$, см ⁻¹	E'	E''
1	0,97	230	4,43	7,91	7	13,5	200	5,78	8,68
2	1,13	230			8	22,0	200	5,12;	8,02; 8,10 **
3	2,8	170	5,86;	7,92; 8,06 **				5,40 **	
			6,23 **		9	31,0	150	4,64	6,47
4	5,3	170			10	48,0	160	5,22	7,28
5	6,6	170			11	55,7	160	5,54	7,60
6	8,1	170	6,33 **	8,50 **					

* $\Delta\nu = \nu_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_s$

** Радиоактивные образцы.

ния гептагидрата, $MgSO_4 \cdot 48\% H_2O$ получался обезвоживанием $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при температуре $48,2^\circ C$, а $MgSO_4 \cdot 31\% H_2O$ — при $100-106^\circ$. Остальные образцы готовились нагреванием $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при 400° в течение различного времени. И.-к. спектры регистрировались при комнатной температуре на спектрометре UR-10 в области проявления нормальных колебаний SO_4 -тетраэдра и OH_n -групп $3700-400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились в виде пасты в вазелиновом масле. Водные растворы сульфатов снимались в кю-

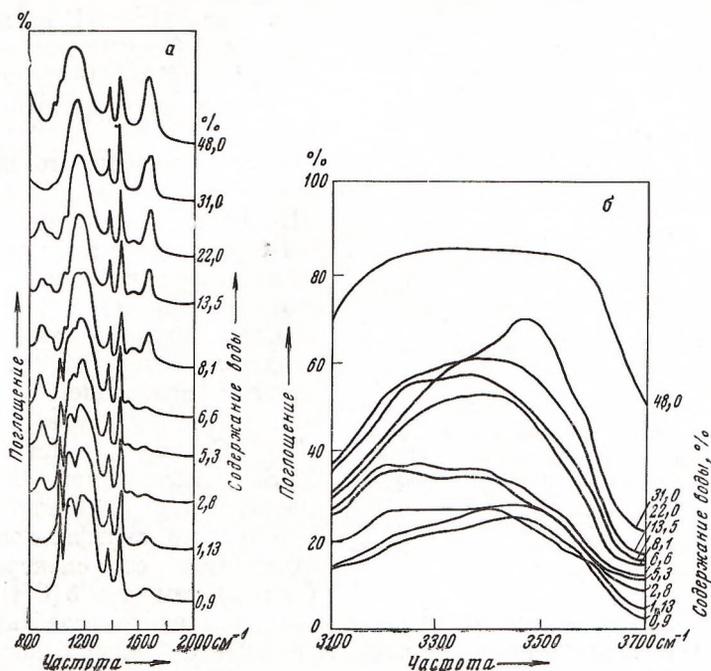


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения кристаллогидратов сульфата магния в области проявления деформационных (а) и валентных колебаний (б) OH_n -групп

ветах из стекла KRS-6. На рис. 1 представлены и.-к. спектры образцов кристаллогидратов $MgSO_4$. Из рис. 1б видно, что полоса валентных колебаний воды $3200-3600\text{ см}^{-1}$ монотонно возрастает с увеличением содержания воды в образцах, представляя собой слаборазрешенную огибающую двух линий: симметричного и антисимметричного колебаний $\nu(OH)$ молекулы воды. По сдвигу этих линий (¹⁰) были вычислены энергии водородной связи (табл. 1). Как видно, молекула воды образует две неодинаковые по величине водородные связи, одна из них ($4,5-5,5\text{ ккал/связь}$) соответствует связи $H_2O \dots H_2O (E')$, другая более сильная, по-видимому, соответствует связи $H_2O \dots SO_4^{2-} (E'')$. Деформационное колебание воды для всех исследованных кристаллогидратов (рис. 1а) имеет раздвоенную полосу поглощения при 1640 и 1670 см^{-1} , что также указывает на наличие двух разных по величине связей OH_n -групп в молекуле воды. Из рис. 1 видно также, что при увеличении воды в кристаллогидратах $MgSO_4$ повышается симметрия SO_4 -иона от C_{2v} до T_d , что является следствием ослабления поля катиона в присутствии молекул воды. Кроме этих колебаний, проявляются еще две полосы поглощения при частотах $1560-1520\text{ см}^{-1}$ и 880 см^{-1} для образцов с содержанием воды $2,8-22\%$, достигая максимума для препаратов с содержанием воды $8,1-13,5\%$. Для идентификации этих линий поглощения были сняты и.-к. спектры образцов сульфата магния, выкристаллизованные из растворов с $pH < 1$ (рис. 2, 2), $pH > 7$ (рис. 2, 3) и смесь сульфата магния с $Mg(OH)_2$ (рис. 2, 1). Чистая гидроокись магния дает только валентное колебание $\nu(OH)$ при 3680 см^{-1} .

При введении в кристаллогидрат сульфата магния $Mg(OH)_2$ проявляется деформационное колебание $Me-OH$ при 940 см^{-1} и сдвигается валентное колебание $\nu(OH)$ до 3590 см^{-1} , в остальном спектр полностью соответствует кристаллогидрату сульфата магния с точечной симметрией SO_4^{2-} -

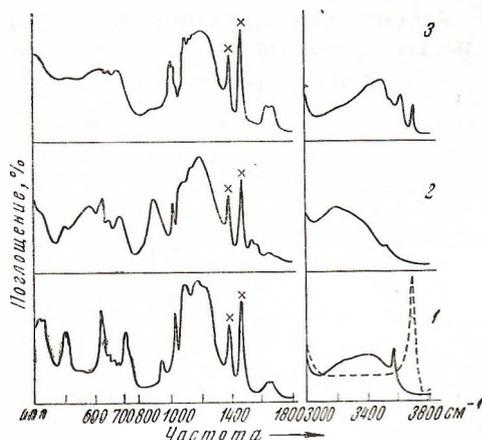


Рис. 2. И.-к. спектры поглощения образцов сульфата магния: 1 — 83,0% $MgSO_4 + 8\%$ $Mg(OH)_2 + 9\%$ H_2O (сплошная линия), $Mg(OH)_2$ — пунктир, 2 — $MgSO_4$, полученный из раствора с $pH < 1 + \sim 2\%$ H_2O , 3 — то же с $pH > 7 + \sim 3,2\%$ H_2O . Здесь и на рис. 3 крестиками отмечены линии поглощения вазелинового масла

молекулы воды очень малой интенсивности, валентное колебание $\nu(OH)$ сдвинуто в низкочастотную область, т. е. имеется сильно нагруженная связь $H_2O \dots SO_4^{2-}$. Полоса поглощения при 880 см^{-1} имеет значительно большую интенсивность, чем в спектре 3, и появляется новая полоса по-

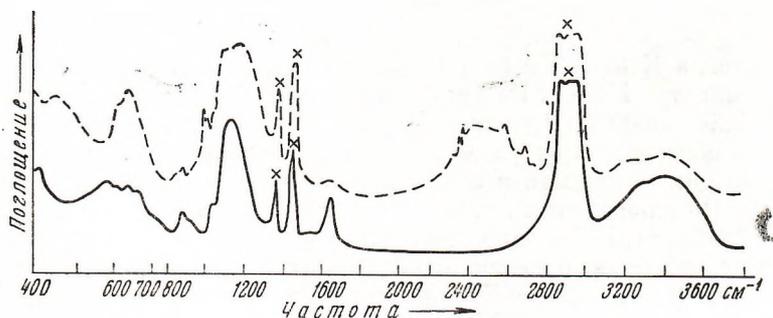


Рис. 3. И.-к. спектры поглощения дейтерированного (D 80%) (пунктир) и недейтерированного (сплошная линия) (кристаллогидрата сульфата магния)

глощения при 1520 см^{-1} . Симметрия иона SO_4-C_{2v} . При дейтерировании (D 80%) кристаллогидратов сульфата магния (рис. 3) происходит наложение полос $\delta(SO_4)$ и 880 см^{-1} , а также $\nu(SO_4)$ и полосы 1560 см^{-1} из-за изотопного сдвига, поэтому зафиксировать сдвиг дейтерированных полос в низкочастотную область в явном виде не удалось, однако увеличение интенсивности $\delta(SO_4)$, для дейтерированных образцов может свидетельствовать о принадлежности полосы при 880 см^{-1} к колебаниям OH_n -групп. Колебание при $1560-1520\text{ см}^{-1}$, по-видимому, относится к $\delta(OH)$, так как хотя эта полоса и является максимальной в кристаллогидрате, высажен-

ном из кислой среды, однако она не была обнаружена в спектрах NaHSO_4 (²) и KHSO_4 и ее отнесение к колебаниям иона HSO_4^- затруднено.

В спектрах (рис. 1а) наблюдается закономерность в поведении полос 1560–1520 и 880 см^{-1} и деформационного колебания при 1640 см^{-1} : наименьшая интенсивность полосы при 1640 см^{-1} соответствует наибольшей интенсивности полос с частотой 880 и 1560–1520 см^{-1} . При дальнейшем увеличении содержания воды полоса при 1640 см^{-1} вновь начинает расти. Это может быть объяснено тем, что в кристаллогидратах, полученных при 400°, как бы происходит перераспределение групп ОН, характеризующихся полосами поглощения 880 и 1560–1520 см^{-1} и недеформированных молекул воды.

При исследовании радиоактивных образцов кристаллогидратов нас интересовало влияние β -излучения на поведение ОН_n-групп. При введении в безводные сульфаты металлов II группы радиоактивного изотопа серы-35 происходит понижение локальной симметрии SO_4 -тетраэдра (¹¹). В работах (¹², ¹³) было изучено влияние внешнего γ -облучения на кристаллогидраты BeSO_4 , ZnSO_4 и CaSO_4 методом э.п.р. Было установлено, что основными парамагнитными центрами являются продукты радиолиза кристаллизационной воды Н, ОН, HO_2 , O_2^- и SO_3^- и SO_4^- ион-радикалы; накопление парамагнитных центров зависит от содержания воды в кристаллогидратах и уменьшается с увеличением ее (см. (⁸), рис. 3). И.-к. спектры радиоактивных образцов отличаются меньшей диффузностью полос, что свидетельствует о меньшем взаимодействии между атомами ОН_n-групп. Во всех случаях наблюдается сдвиг валентных колебаний воды в низкочастотную область, что свидетельствует о большей «нагруженности» ОН-связи. Расчет энергий связи радиоактивных кристаллогидратов показал усиление ОН-связей воды (см. табл. 1). Под действием β -излучения для SO_4 -тетраэдра в кристаллогидратах наблюдается расщепление $\nu_{\text{ас}}$ при 1100–1140 см^{-1} , но в меньшей степени, чем это происходит в безводных солях. В области $\delta(\text{ОН})$ в радиоактивных кристаллогидратах проявляются колебания при 1640–1670, 1520–1560 и 880 см^{-1} , при этом наблюдается антибатная зависимость между интенсивностями $\delta(\text{ОН})$ обычной молекулы воды и полосами при 880 см^{-1} и 1520–1560 см^{-1} . В сравнении с нерадиоактивными образцами интенсивность полос поглощения при 1520–1560 и 880 см^{-1} выше у радиоактивных образцов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Макагун, Л. Н. Щегров, Усп. хим., т. 41, 11, 1937 (1972). ² А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях, «Наука», 1973. ³ И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, Авт. свид. № 307803. Заявка № 1294664. ⁴ И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, Авт. свид. № 311884, Заявка № 1294663. ⁵ И. Е. Михайленко, Т. В. Морозова, Заявка № 1469606 с приоритетом от 30 VI 1970 г. ⁶ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко и др., Заявка № 1445348 с приоритетом от 1 VI 1970 г. ⁷ Н. Bretes, J. Muche, M. Widde, Mitteilungsblatt, chemied-zei Lentogung, 1971, S. 66. ⁸ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Ю. В. Воронин, ДАН, т. 212, № 5, 1165 (1973). ⁹ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко и др., ДАН, т. 212, № 4, 144 (1973). ¹⁰ Г. В. Юзевич, А. В. Карякин, ДАН, т. 156, 681 (1964). ¹¹ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Т. В. Морозова, ДАН, т. 186, № 4, 870 (1969). ¹² Л. Г. Карасева, В. В. Громов, В. И. Спицын, ДАН, т. 208, № 1, 131 (1973). ¹³ Л. Г. Карасева, В. В. Громов, Л. И. Степанова, Хим. высоких энергий, № 2, 191 (1973).