

УДК 541.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. А. ГАЗАРОВ, В. Ф. ЧУВАЕВ, академик В. И. СПИЦЫН

ДЕГИДРАТАЦИЯ ФОСФАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ МЕТАЛЛОВ II И III ГРУПП. СПЕКТРЫ П.М.Р.

В работе ⁽¹⁾ рассматривались особенности изменения конфигурации молекул воды в результате процессов дегидратации в твердой решетке. Было показано, что при глубокой дегидратации сульфатов Be и Al происходит заметная деформация кристаллизационной воды и увеличение межпротонного расстояния Н—Н (в H₂O). Изменение геометрии молекул воды в низководных гидратах объяснялось сильной поляризацией воды и растяжением связей О—Н. Кроме того, в спектрах п.м.р. была обнаружена узкая компонента, природа которой связывалась с твердофазным гидролизом координированной воды.

В данной работе методом п.м.р. исследованы продукты дегидратации ряда фосфатов и перхлоратов металлов II и III групп (табл. 1). Фосфаты Mg, Al, Sc, Ga, In синтезированы по методикам ⁽²⁻⁴⁾. Перхлораты Be, Mg, Ca получены по способу ^(5, 6). Образцы с различным содержанием воды готовились прокаливанием исходных гидратов при разных температурах. Первые производные линий поглощения п.м.р. записывались на спектрометре низкого разрешения в ИФХ АН СССР. Спектры получены для поликристаллических образцов при 80° К, т.е. в условиях отсутствия заметного теплового движения решетки, влияющего на форму линии п.м.р.

Спектры п.м.р. продуктов дегидратации исследованных гидратов обнаруживают 2-компонентную структуру (рис. 2), как и в случае сульфатов Be, Mg, Al ⁽¹⁾. Форма широкой части характерна для изолированной 2-спиновой системы ⁽¹⁾, которой в данном случае является вода, и сохраняется в процессе дегидратации.

Узкая компонента наблюдается в условиях жесткой решетки. Исходя из стехиометрии и природы исследованных соединений этой линии не должно быть. Спектры п.м.р. чистых гидратов должны содержать только дуплетную линию воды ⁽¹⁾. Следовательно, появление узкой линии надо связывать с диссоциацией молекул кристаллизационной воды, а ширина ее δH и второй момент ΔH_2 обусловлены значениями $r_{H-H} \gg r_{H-H}$ (в H₂O). Параметры линии (табл. 1) мало меняются в ряду перхлораты, сульфаты, фосфаты, а также при дегидратации исследованных соединений. Ширина и второй момент узкой линии близки для всех изученных гидратов (~2 гс и 1 гс²). Средняя величина r_{H-H} для протонов этой линии равна 2,6–2,7 Å. Следовательно, протоны, соответствующие узкой компоненте, образуют изолированную систему, и линия определяется не связью (дипольной) Н (изол.) — H₂O,

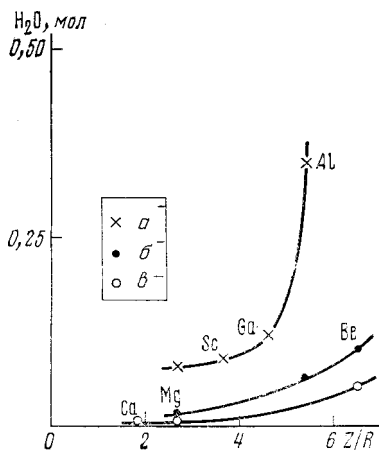


Рис. 1. Зависимость концентрации ионных пар (в мол. H₂O/моль соли) от заряда аниона и поляризующей силы катиона (ионного потенциала). a — PO₄³⁻; b — SO₄²⁻; b — ClO₄.

а Н (изол.) — Н (изол.). Иными словами, можно предположить парное взаимодействие изолированных протонов.

Содержание изолированных протонов колеблется в широких пределах 0,01—0,5 мол. H_2O . При переходе от соединения к соединению концентрации меняется закономерно. Наблюдается явная корреляция интенсивности узкой линии, поляризующей силы катиона и заряда аниона (рис. 1).

В случае сильно поляризующих катионов (Al, In) узкая компонента есть (рис. 2) уже в исходных гидратах. Причем она заметно растет по мере дегидратации, достигая максимума в гидратах промежуточной водности, а затем начинает падать. Так, в исходном $\text{InPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) содержание изолированных протонов составляет 0,08 мол. H_2O /моль соли. В гид-

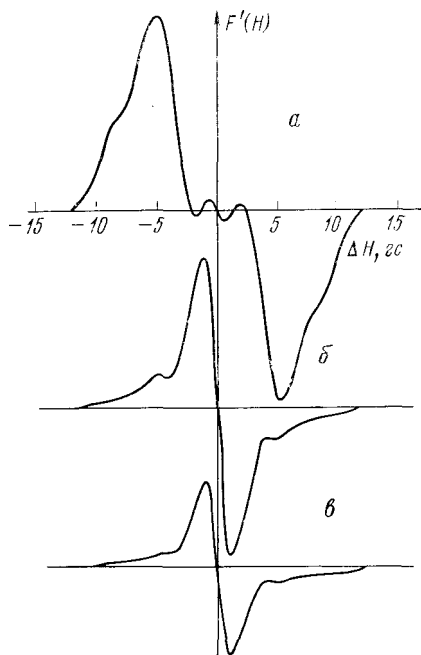


Рис. 2

Рис. 2. Спектры п.м.р. при 80°K продуктов дегидратации фосфата индия: а — исходный гидрат $\text{InPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; б — то же, дегидратированный при 260° ; в — дегидратированный при 330°C

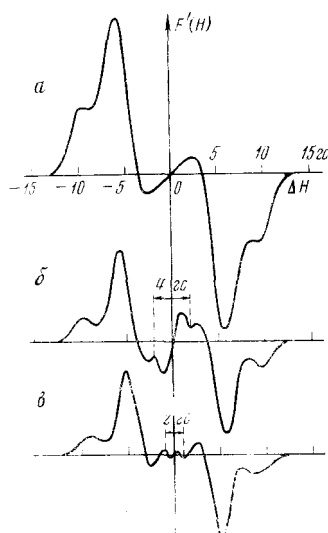


Рис. 3

Рис. 3. Спектры п.м.р. при 80°K продуктов дегидратации перхлората магния: а — исходный гидрат $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б — то же, дегидратированный при 200° ; в — дегидратированный при 260°C

рате же состава $\text{InPO}_4 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$, полученном прокаливанием исходного при $t=260^\circ$, концентрация узкой линии увеличивается до 0,32 мол. H_2O /моль соли, т. е. в 4 раза. При дальнейшей дегидратации фосфата In концентрация изолированных протонов начинает падать. В гидрате состава $\text{InPO}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ она составляет уже 0,15 мол. H_2O /моль соли. Для слабо поляризующих катионов (Ca, Mg), узкая линия вообще отсутствует в исходном гидрате (как это наблюдается для шестиводного перхлората Mg) и появляется в процессе дегидратации (рис. 3).

На основании изложенного можно полагать, что узкая линия обязана происхождением не ионам H^+ или OH^- , а ионным парам ($\text{H}^+ \dots \text{OH}^-$). Для таких образований дипольное взаимодействие будет относительно стабильно в течение всего процесса дегидратации. Ионные пары могут захватываться в процессе образования соединения для сильно гидролизующихся катионов или появляться в процессе дегидратации, как уже отмечалось выше.

Подтверждением этой точки зрения является изменение ширины узкой линии, наблюдаемое в $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3). В исходном гидрате $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ узкой линии нет; она появляется в гидрате, полученном прокаливанием исходного гидрата при 200°C . Ширина ее здесь равна ~ 4 гс. При дальнейшей дегидратации (рис. 3) ширина узкой линии уменьшается до 2 гс, т. е. до величины, фиксируемой и в остальных кристаллогидратах. Этот характерный факт демонстрирует возможность промежуточного преддиссоционного состояния с меньшим расстоянием ($\text{H}^+ \dots \text{OH}^-$) и, кроме того, указывает на определенное развитие процесса гидролитического расщепления.

Таблица 1

Параметры узкой компоненты спектров п. м. р. (при 80°K) маловодных гидратов

Исследованные гидраты (исходный состав)	Ширина δH , гс	Второй момент, ΔH^2 , гс ²	$r_{\text{H}-\text{H}}$, Å	Исследованные гидраты (исходный состав)	Ширина δH , гс	Второй момент, ΔH^2 , гс ²	$r_{\text{H}-\text{H}}$, Å
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	2,0	1,0	2,6	$\text{InPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,2	1,0	2,6
$\text{AlPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,2	0,95	2,7	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,0	1,0	2,6
$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0	0,90	2,7	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,0	1,0	2,6
$\text{GaPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,0	1,0	2,6	$\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,8	0,90	2,7

Ионную пару в кристалле можно рассматривать как дефект типа: $\text{Me}^+ - \text{OH}^- \dots \text{H}^+ \text{A}^-$ — гидроксо-соль с расстоянием $\text{H}-\text{H}$ в матрице порядка длины водородной связи. Образование такой пары должно сопровождаться сильной поляризацией OH -связей и укорочением расстояния $\text{O}_\text{в} - \text{O}_\text{а}$. Естественно, степень гидролиза зависит во многом от среды — ионного заряда, энергии гидратации и т. д.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Чуваев, Р. А. Газаров, В. И. Спицын, ДАН, т. 213, 1134 (1973). ² D. Perron, Ann. Chim., v. 10, 163 (1924). ³ Н. Н. Чудинова, Канд. дисс., М., 1965. ⁴ Л. Н. Комиссарова, В. Ф. Чуваев и др., ЖНХ, т. 16, № 10, 2651 (1971). ⁵ Л. Б. Сережкина, З. Н. Григорович, ДАН, т. 211, 123 (1973). ⁶ G. F. Smith, E. G. Koch, Zs. anorg. Chem., B, 223, 18 (1935).