

УДК 543.422:546.33'18'19:541.484

Л.А. ШЕЛУДЯКОВА, В.А. АФАНАСЬЕВА, Н.В. ПОДБЕРЕЗСКАЯ, Ю.И. МИРОНОВ

**СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГИДРО-ФОСФАТОВ
И -АРСЕНАТОВ НАТРИЯ**

Синтезированы и охарактеризованы методами ИК спектроскопии и рентгенографии гептагидраты и безводные гидрофосфаты и арсенаты натрия. Показана изоструктурность безводных гидро-фосфата и -арсената натрия, рассчитаны параметры элементарной ячейки Na_2HAsO_4 . Проведено отнесение полос ИК спектров и выполнен сравнительный анализ спектрально-структурных характеристик исследованных соединений.

Интерес к исследованию кристаллических фосфатов и стекол на их основе обусловлен ростом спроса на новые многокомпонентные фосфорсодержащие материалы с определенными техническими характеристиками. Ранее нами были получены и охарактеризованы физико-химическими методами арсенатофосфаты кальция [1] и магния [2]. В процессе исследования ИК спектроскопического и рентгенографического проявления P—As-изоморфизма в протонсодержащих фосфатах

и арсенатах возникла необходимость сопоставления спектрально-структурных характеристик гидрофосфат- и гидроарсенат-ионов в кристаллах изоструктурных между собой безводных и гидратированных солей. Удобным объектом для исследования оказались гидрофосфаты и гидроарсенаты натрия, которые, как выяснилось, неполно охарактеризованы методами рентгенографии и ИК спектроскопии. В частности, спектральные данные для арсената натрия $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приведены в [3, 4], однако отнесение полос отсутствует. Не обнаружено работ по ИК спектроскопическому исследованию $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и Na_2HAsO_4 . Отсутствуют также рентгенографические данные для Na_2HAsO_4 .

В этой связи задача настоящего исследования состояла в синтезе гептагидратов и безводных гидрофосфатов и арсенатов натрия, их характеризации методами ИК спектроскопии и рентгенографии и установлении корреляции спектр—структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гептагидрат гидрофосфата натрия получали кристаллизацией из раствора Na_2HPO_4 при $\sim 40^\circ\text{C}$ [5]. Гептагидрат гидроарсената натрия синтезировали по Борнеману [6]. Для получения безводных солей гептагидраты прокаливали при 95°C [7] в течение 10 ч. Используемые для синтеза гептагидратов реактивы имели следующую квалификацию: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 — "хч", $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ — "ч". Синтезированные гидраты гидрофосфата и гидроарсената натрия очищали перекристаллизацией. Химический анализ соединений на фосфор проводили колориметрически [8], на мышьяк — иодометрически [9], на натрий — ацидиметрически [10]. Погрешности определений соответствовали возможностям каждого из методов.

Поскольку исследуемые соединения неустойчивы на воздухе (гидраты выветриваются, а безводные соли гигроскопичны), при приготовлении образцов и снятии спектров тщательно соблюдались условия, обеспечивающие сохранение их в исходном состоянии.

ИК спектры снимали на спектрофотометрах Specord 751R и М-80 в области 3800—200 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле (в случае необходимости в сухой камере). Экспериментальные порошковые данные получены на рентгеновском дифрактометре марки Philips с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения сканированием со скоростью 0,05 град/с. Съёмки проводились в шаговом режиме с внутренним Si-стандартом. Первичная обработка результатов сканирования, а также уточнение параметров ячейки методом наименьших квадратов проводились по программам Philips APD 1700 Automated Powder Diffraction, входящим в математическое обеспечение дифрактометра Philips.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные порошковой дифрактограммы для Na₂HAsO₄ приведены в табл. 1. Ее сравнение с приведенными в [11] порошковыми данными для Na₂HPO₄ свидетельствует об изоструктурности этих соединений. Нами рассчитаны кристаллографические параметры для Na₂HAsO₄: $a = 5,650(3)$, $b = 6,972(3)$, $c = 5,597(3)$ Å, $\beta = 115,55^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $P 2_1$ или $P 2_1/m$.

Колебательные частоты исследуемых соединений и отнесение полос представлены в табл. 2. Отнесение полос ИК спектров проведено на основании анализа полученных в работе и литературных данных [12—16].

Колебания анионов HЭO₄²⁻ (Э = P, As) проявляются в области 1160—855, 585—460 см⁻¹ для фосфатов и 890—720, 475—330 см⁻¹ для арсенатов.

Присоединение протона к свободному иону ЭO₄³⁻ ведет к понижению его

симметрии T_d . В зависимости от вида симметрии возможно проявление в ИК спектре от двух (T_d) до девяти полос поглощения (C_1).

В структуре безводного Na₂HPO₄ [17] (пр. гр. $P 2_1/m$) два атома кислорода тетраэдра HPO₄, не связанные с протоном, располагаются в плоскости симметрии; между двумя оставшимися вершинами тетраэдра, связанными этой плоскостью симметрии, статистически распределен протон. Таким образом, можно предположить симметрию C_s для иона HЭO₄²⁻ в структуре Na₂HPO₄ и изоструктурного с ним Na₂HAsO₄. Сопоставление ИК спектров Na₂HPO₄ и Na₂HAsO₄ позволяет сделать вывод об одинаковой локальной симметрии ионов HЭO₄²⁻ в этих соединениях. Общее число полос поглощения группы ЭO₄ (9) и расщепление полос ν_3 и ν_4

Т а б л и ц а 1
Данные порошковой дифрактограммы для Na₂HAsO₄

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
5,085	65	100	2,393	33	210
4,757	6	$\bar{1}01$	2,252	3	$\bar{2}12$
4,116	34	110	2,179	15	$\bar{1}22$
4,085	66	011	2,089	17	$\bar{1}31$
3,924	86	$\bar{1}11$	2,059	8	220
3,484	41	020	2,046	11	022
2,998	52	101	1,964	29	$\bar{2}22$
2,870	100	021	1,882	17	112
2,815	55	$\bar{2}01, \bar{1}21$	1,838	2	131
2,791	31	$\bar{1}02$	1,794	17	$\bar{2}31$
2,755	21	111	1,787	16	$\bar{1}32$
2,610	16	$\bar{2}11$	1,761	13	$\bar{3}12$
2,590	9	$\bar{1}12$	1,745	21	040
2,547	20	200	1,719	7	230
2,525	11	002	1,700	22	300

Т а б л и ц а 2

Колебательные частоты (см^{-1}) гидрофосфатов и арсенатов натрия

	Соединение			Отнесение	
	Na_2HAsO_4	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Na_2HPO_4		$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
		3500, 3430, 3220 2950 пл.		3500, 3380, 3200, 3060 2940	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2900 ш. 2350			2900 ш. 2550, 2450		$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu(\text{ЭО—H})$ $\nu_{\text{OH}}(A)$ $\nu_{\text{OH}}(B)$
		2300 ш.		2400	комб.
1700			1820		$\nu_{\text{OH}}(C)$
		1675, 1620		1655, 1615	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1350 ш. 1010		1170	1390, 1360	1190	$\delta(\text{ЭО—H})$ (плоск.) $\gamma(\text{ЭОН})?$
890, 850, 800 пл. 720		860, 830	1160, 1070, 945	1075, 980	$\nu_3(\text{ЭO}_4)$
		720	855	865	$\nu_1(\text{ЭO}_4)$
		750 пл., 650 пл., 590 550		750 ш., 600 ш.	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$
460, 410, 390, 370 330 пл.		475, 385 350 пл.	585, 565 пл. 545, 515 460	560 пл., 525 470	$\nu_4(\text{ЭO}_4)$ $\nu_2(\text{ЭO}_4)$

Пр и м е ч а н и е. пл. — плечо, ш. — широкая, плоск. — плоскостное, комб. — комбинационная.

спектров Na_2HPO_4 и Na_2HAsO_4 на три и четыре компоненты соответственно также свидетельствует о низкой симметрии (C_3 или C_1) иона HЭO_4^{2-} .

В кристаллах $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [18, 19] каждый тетраэдр HЭO_4 имеет три практически эквивалентные связи Э—O и одну — более длинную, связанную с протоном (табл. 3). Симметрия изоструктурных между собой кристаллов $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и число формульных единиц в элементарной ячейке таковы (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$), что оставляют для анионов HЭO_4^{2-} лишь одну возможность — размещение всех образующих его атомов в общих позициях.

Т а б л и ц а 3
Межатомные расстояния Э—O (Å)
в ЭO_4 -группах

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4^*$
1,535	1,654	1,505
1,522	1,669	1,523
1,529	1,662	1,578
1,618	1,728	1,578

* $\max \sigma$ не превышает $0,11 \text{ \AA}$.

Три расстояния Э—O анионов гептагидратов близки настолько, что отклонение от их среднего значения не превышает $0,008 \text{ \AA}$, в то время как для четвертого расстояния Э—OH оно на порядок превосходит это значение. Отличия углов O—Э—O от идеального 109° не превышают $\pm 7^\circ$. Таким образом, можно сделать заключение о псевдосимметрии C_{3v} иона HЭO_4^{2-} в структурах исследуемых гидратов. Число полос в об-

ласти валентных колебаний ИК спектров гептагидратов фосфата и арсената соответствует локальной симметрии C_{3v} , для иона HЭО_4^{2-} : ν_3 расщеплена на две компоненты ($1075, 980 \text{ см}^{-1}$ и $860, 830 \text{ см}^{-1}$ соответственно); для ν_4 также наблюдается по две полосы поглощения ($560, 525 \text{ см}^{-1}$ и $475, 385 \text{ см}^{-1}$).

Корреляционная связь спектр—структура существует и в области колебаний ОН-группы исследуемых соединений. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [17], в структуре Na_2HPO_4 существуют анионные ассоциаты в виде бесконечных зигзагообразных цепей, в которых анионы HPO_4^{2-} соединены между собой водородными связями длиной $\text{O}\cdots\text{O}$ порядка $2,5 \text{ \AA}$. В ИК спектрах полученных нами безводных Na_2HPO_4 и Na_2HAsO_4 $\nu(\text{OH})$ проявляются в виде трех широких полос различной интенсивности (A, B, C) в области $2900\text{—}1600 \text{ см}^{-1}$. Такая спектроскопическая картина характерна [15] для кислых солей с анионами типа $\text{O}_3\text{XOH}^{(n-1)-}$ ($X = \text{Si, P, S, Ge}$), образующих в структуре бесконечные зигзагообразные цепи, димеры либо разветвленные ассоциаты сложной конфигурации, в которых анионы связаны между собой сильными водородными связями. Природа этих полос является предметом широкого обсуждения [20—23]; в частности, ABC -форма полос может быть объяснена на основе Ферми-резонанса, возникающего между обертонами $\delta(\text{OH})$ и компонентами полосы $\nu(\text{OH})$ [23].

Анионные ассоциаты в виде цепей с сильными водородными связями длиной $\sim 2,5 \text{ \AA}$ обычны для структур безводных и умеренно гидратированных солей [14, 15]. Наличие молекул координационной воды ослабляет водородные связи между кислыми анионами, которые в предельных случаях оказываются разобщенными и образуют водородные связи только с водой. Такой случай реализован у исследованных в данной работе гептагидратов гидрофосфата и арсената натрия.

Согласно [18, 19] в структурах гептагидратов гидрофосфата и арсената натрия HЭО_4 -тетраэдры не связаны между собой водородными связями. Тетраэдры расположены между цепями натриевых октаэдров, образованных атомами кислорода молекул H_2O , каждая из которых участвует в образовании H -связей длиной $\text{O}\cdots\text{O}$ $2,66\text{—}3,05 \text{ \AA}$. Отнесение полос $\nu(\text{OH})$ анионов HЭО_4^{2-} в спектрах гептагидратов затруднено в области $1600\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ вследствие наложения полос поглощения воды; с $\nu(\text{OH})$ очевидно связано поглощение в области 2950 см^{-1} . Полосы при 2400 и 2300 см^{-1} для фосфата и арсената соответственно отнесены к комбинационным [$2\delta(\text{OH})$ или $\delta(\text{H}_2\text{O}) + \gamma(\text{H}_2\text{O})$].

Следует отметить, что в структуре гептагидратов существует два типа неэквивалентной воды: молекулы воды первого типа выступают только в качестве доноров водородной связи по отношению к трем атомам кислорода тетраэдра HЭО_4 , не связанных с протоном ($\text{O}\cdots\text{O}$ $2,72\text{—}3,05 \text{ \AA}$); молекулы воды второго типа связаны с протоном группы HЭО_4 водородной связью длиной $2,66 \text{ \AA}$, являясь ее акцептором. Наличие в структуре гептагидратов молекул воды двух типов обуславливает расщепление полосы деформационных колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O})$ на две компоненты с $\Delta = 40$ и 55 см^{-1} для фосфата и арсената соответственно (см. табл. 2). В области $3500\text{—}2900 \text{ см}^{-1}$ ИК спектров гептагидратов проявляются широкие полосы с размытыми максимумами, которые относятся к валентным колебаниям воды, связанной водородными связями разной длины. Полосы в интервале $750\text{—}590 \text{ см}^{-1}$ соответствуют либрационным колебаниям воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева В.А., Мазурова А.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1988. — № 5, вып. 2. — С. 74 — 81.

2. *Афанасьева В.А., Миронов Ю.И., Шелудякова Л.А.* // Журн. неорган. химии. – 1998. – **43**, № 3. – С. 392 – 396.
3. *Nyquist R.A., Kagel K.O.* Infrared spectra of inorganic compounds. – N. Y.; L.: Acad. Press, 1971. – P. 196 – 197.
4. *Miller F.A., Wilkins C.H.* // Anal. Chem. – 1952. – **24**, N. 8. – P. 1253 – 1294.
5. *D'Ans I., Schreiner O.* // Z. Physik. Chem. – 1911. – **75**, N. 1. – S. 95 – 107.
6. *Борнеман Г.* Неорганические препараты. – Л.: Госхимтехиздат, 1934. – С. 80.
7. *Balarew D.* // Z. Anorg. Chem. – 1916. – **97**. – S. 147 – 148.
8. *Кольтгоф И.М., Бэлчер З., Стенгер И.А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ. Т. 3. – М.: Госхимиздат, 1961. – С. 375 – 376.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – С. 874 – 876.
10. *Russell N.B.* // Ind. Eng. Chem. – 1949. – **41**, N 12. – P. 2901 – 2905.
11. ASTM. – V. 35, N 735.
12. *Berry E.E., Boddie C.B.* // Spectrochim. Acta. – 1967. – **23A**. – P. 2089 – 2097.
13. *Портинья В.И., Зайцев Б.Е., Яхонтова Л.К.* // Вестн. МГУ. Геология. – 1971. – № 1. – С. 100 – 103.
14. *Baran J., Lis T., Ratajcsak H.* // J. Mol. Struct. – 1989. – **195**. – P. 159 – 174.
15. *Рыскин Я.И., Ставицкая Г.П.* Водородная связь и структура гидросиликатов. – Л.: Наука, 1972. – 166 с.
16. *Chapman A.C., Thirdwell L.E.* // Spectrochim. Acta. – 1964. – **20**, N 6. – P. 937 – 947.
17. *Wiench D.H., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1983. – **501**. – S. 95 – 101.
18. *Ferraris G., Chiari G.* // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 1574 – 1583.
19. *Baur W.H., Khan A.A.* // Ibid. – 1970. – **B26**. – P. 1584 – 1596.
20. *Claydon M.F., Sheppard N.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm., D. – 1969. – **23**. – P. 1431 – 1433.
21. *Hadži D.* // Chimia. – 1972. – **26**, N 1. – P. 7 – 13.
22. *Fillaux F.* // Chem. Phys. – 1983. – **74**. – P. 395.
23. *Baran J.* // J. Mol. Struct. – 1987. – **162**. – P. 229 – 245.

Институт неорганической
химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
E-mail: podberez@che.nsk.su

Статья поступила
27 ноября 1997 г.,
с доработки –
7 октября 1998 г.