

Студентка 1 курса Василевская Т. А.
Научный руководитель – Малашонок И.Е.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Современная неорганическая технология (производство минеральных удобрений, технических и реактивных солей, строительных материалов, катализаторов, неорганических материалов специального назначения) включает химико-технологические методы переработки минерального сырья и неорганических полупродуктов и характеризуется широким спектром применяемых исходных и получаемых веществ, разнообразием химико-технологических условий проведения процессов, большим диапазоном свойств и требований к продукции. Вопросы идентификации исходных, промежуточных и конечных продуктов приобретают особую актуальность, в том числе определение в составе соединений молекул воды и способов ее связывания в кристаллической решетке.

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, особенно в случае кристаллогидратов типа аквакомплексов, число молекул воды в которых равно или меньше координационного числа катиона. 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 оказывает большое влияние на состояние воды в кристаллогидратах, поскольку трудно найти гидрат, в котором молекулы воды не участвовали бы в образовании водородной связи либо с анионом соли, либо с другими молекулами воды. Участие в образовании водородной связи с анионом приводит к уменьшению силовой постоянной O—H-связи. В водородной связи OH...Э ковалентно связанный атом водорода образует другую связь с другим атомом (Э). Водородная связь сильнее ван-дер-ваальсова взаимодействия, но слабее ковалентной связи. Водородная связь может быть легко разрушена при повышении температуры или даже при разбавлении инертным растворителем.

Для молекулы воды можно выделить три типа основных колебаний (показаны на рисунке), проявляющиеся в инфракрасных спектрах.



Молекула воды обладает дипольным моментом ($\mu = 1,85$ Д), который изменяется во время симметричного валентного колебания. Антисимметричное валентное колебание также ИК-активно. Движение атомов водорода по направлению друг к другу, а затем в обратном направлении приводит к симметричному деформационному колебанию типа «ножницы». При этом также происходит изменение дипольного момента и наблюдается полоса поглощения в ИК-спектре. Поляризующее действие на воду оказывают также катионы. 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 в результате координации по кислороду и связи по водороду отражается в колебательном спектре воды, что и обусловило широкое использование методов колебательной спектроскопии для характеристики состояния воды в твердых телах и жидкостях.

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. Самой чувствительной характеристикой к образованию водородной связи оказывается интегральная интенсивность полосы валентных ОН-колебаний, в ряде случаев она увеличивается более чем на порядок. 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, принимаемая равной 3700 см^{-1} . Низкочастотное смещение полосы ν (ОН) достаточно хорошо коррелирует с длиной связи О—Н...Э, и на основании этого были предложены многочисленные эмпирические и полуэмпирические зависимости, позволяющие приблизительно оценить величины $R_{O\cdots E}$ и r_{O-H} из спектроскопических данных. Установлена также зависимость между низкочастотным сдвигом полосы ν (ОН) и энергией водородной связи, дающая возможность охарактеризовать относительную прочность водородной связи.

Энергия водородной связи, образуемой молекулой воды и анионом соли, увеличивается с усиленным протонакцепторной способностью аниона. При исследовании ИК-спектров поглощения различных гидратов

было установлено, что в ряду $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{WO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ энергия водородной связи

возрастает и изменяется от ~ 8 кДж/моль для ClO_4^- до ~ 38 кДж/моль для иона PO_4^{3-} . В этом же ряду возрастает и протонакцепторная способность указанных анионов. Таким образом, ортофосфат-анион обладает значительной протонакцепторной способностью и поэтому в гидратированных фосфатах возможно образование достаточно прочных водородных связей, особенно при наличии в структуре гидрата координированных молекул воды. Число кристаллографически неэквивалентных видов молекул воды в решетке гидрата может быть оценено по числу компонент частоты деформационного колебания воды ($1590\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$), сам факт присутствия которой в ИК-спектре может служить доказательством существования в исследуемом соединении молекулы воды как целого.

Особенности вхождения молекул воды в структуру кристаллогидратов определяют механизм их дегидратации. Температурные пределы дегидратации связаны с прочностью связывания молекул воды. Ступенчатая дегидратация чаще всего является следствием неэквивалентности молекул воды в структуре. Размытие температур дегидратации в температурную область наблюдается при обезвоживании гидратов, когда проявляется диссоциация воды. При этом процесс дегидратации часто сопровождается процессом деструкции аниона, как, например, при дегидратации гексагидрата трифосфата натрия. Слабо связанные молекулы воды удаляются без разрушения структуры вещества, как, например, при дегидратации гидратов циклотетрафосфата натрия.