

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.43+546.273

ИК СПЕКТРЫ ВОДНЫХ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ,
 СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Г. Г. БАБАЯН, А. С. БУРНАЗЯН, А. Н. КАРИБЯН, Л. И. АРУТЮНЯН
 и Н. С. ВЛАСОВА

Научно-исследовательский горнометаллургический институт (Ереван)

Поступило 26 II 1970

Проведено исследование ИК спектров синтезированных боратов кальция, стронция и бария, прокаленных при 100, 500 и 900°. Записи проведены в диапазоне от 650 до 5000 $см^{-1}$ с использованием смежных призм NaCl и LiF.

Показано, что для упомянутых боратов имеется закономерный сдвиг полос поглощения в зависимости от ионных потенциалов элементов. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям $ОН(H_2O)$ -группы, при нагреве боратов до 500° заметно ослабевают, а при 900° исчезают.

Рис. 3, библи. ссылок. 6.

Изучению ИК спектров боратов посвящен ряд работ [1—6], в которых выявлены полосы поглощения, вызванные колебаниями борокислородной связи, связи бор-гидроксил и колебаниями $ВО_3^-$ и $ВО_4^-$.

Природные бораты исследованы Ахмановой [1]. По виду спектров в области валентных и деформационных колебаний $В—О$, $В—ОН$ (400—1700 $см^{-1}$) минералы разделены на группы ортоборатов, содержащих в структуре изолированные треугольнички $ВО_3^-$, и более сложных боратов. Плюсица и Харитонов [2], сопоставляя кристаллохимические данные ИК спектров поглощения боратов, выделяют области поглощения группы $ВО_3^-$ 1250—1430, $ВО(O, OH)_4$ 900—1100 и смешанных элементов 700—800, 900—1200, 1250—1430 $см^{-1}$. Власова, Валяшко [6], изучив спектры поглощения водных боратов в области 400—2000 $см^{-1}$, считают, что полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи $В—О$ различной координации, располагаются примерно следующим образом: валентные колебания $\nu_{В(4)-O}$ 950—1110, $\nu_{В(3)-O-В(4)}$ 1000—1130, $\nu_{В(4)-O-В(4)}$ 1150—1250, $\nu_{В(3)-O-В(3)}$ 1250—1350, $\nu_{В(3)-OH}$ 1190—1200, $\nu_{В(3)-O}$ 1350—1430, деформационные колебания $\delta_{В(3)-O-В(3)}$ 700—800 $см^{-1}$, колебания более крупных борокислородных комплексов 400—700 $см^{-1}$.

Нами исследованы ИК спектры синтезированных боратов щелочноземельных металлов (рис. 1—3): дибората кальция, дикальцийгексабората, либората стронция, дистронцийгексабората, гексабората стронция, дибората бария, дибарийгексабората и гексабората бария. Для исслед-

дования были приготовлены взвеси указанных боратов в вазелиновом масле с частичной компенсацией последнего.

Запись ИК спектров производилась в диапазоне от 5000 см^{-1} до 650 см^{-1} с использованием смежных призм NaCl и LiF.

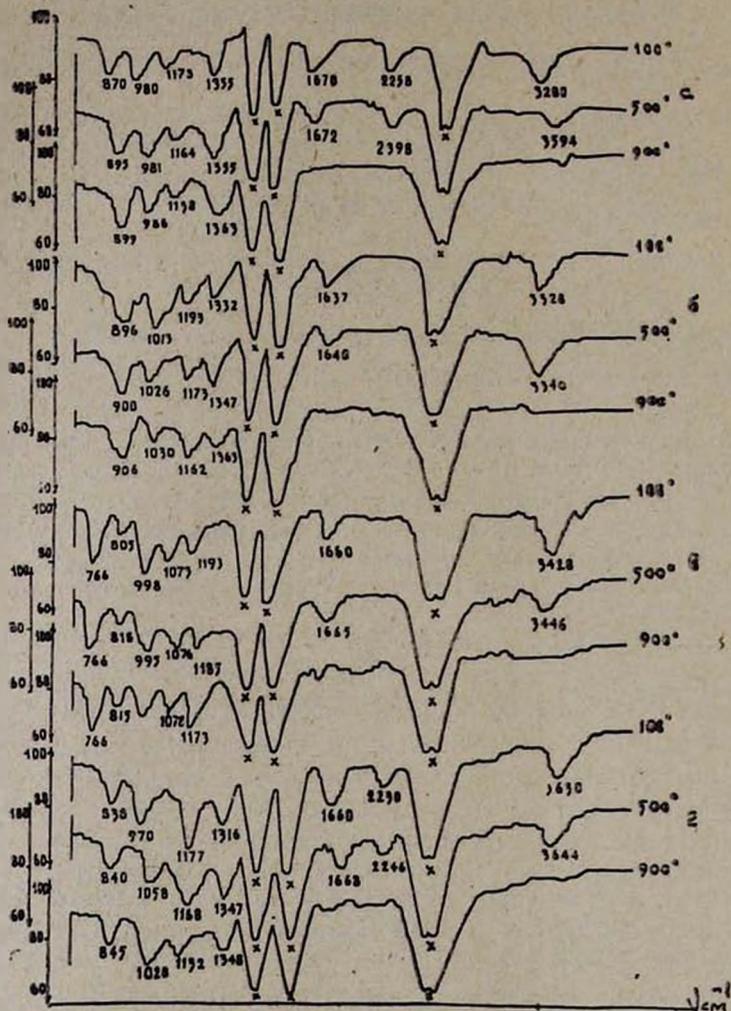


Рис. 1. ИК спектры поглощения: а — дибората кальция; б — дикальцийгексабората; в — гексабората кальция; г — гексакальцийдекабората.

Изучение ИК спектров поглощения образцов синтезированных боратов (рис. 1, 2 и 3), прокаленных при температурах 100, 500 и 900° , показало, что с повышением температуры полосы поглощения $\text{V}_{(3)}\text{—OH}$ в области $1100\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ смещаются в более длинноволновую часть спектра. Кроме того, у упомянутых боратов сильно выражены полосы поглощения с частотой $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям группы $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, и полосы с частотой

2200—2300 и 3600—3700 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$.

С возрастанием температуры интенсивность полос деформационных и валентных колебаний группы $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ заметно ослабевает, а при 900° они вообще исчезают, что указывает на полное удаление воды.

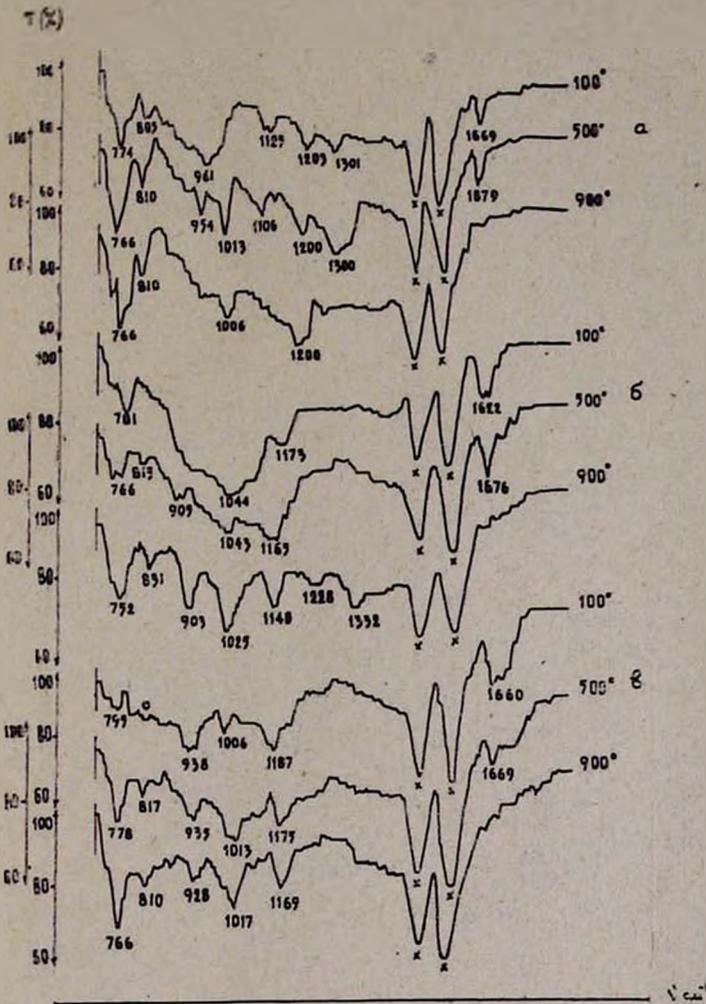


Рис. 2. ИК спектры поглощения: а — дибората стронция; б — дистронцийгексбората; в — гексбората стронция.

Впервые сняты ИК спектры для дистронций- и дибарийгексборатов. Для них характерны полосы поглощения 750—800, 900—1100, 1100—1200 и 1600—1700 см^{-1} .

ИК спектры гексакальцийдекабората характеризуются сильно выраженными полосами поглощения в области 840, 970, 1058, 1177, 1316, 1668, 2240 и 3630 см^{-1} . При нагревании бората полоса поглощения

изменением ионного потенциала элемента ($P = l/r_1$); для кальция $P_i = 1,92$, стронция $P_i = 1,67$ и бария $P_i = 1,45$, т. е. с уменьшением ионного потенциала элемента и прочности связи металл—кислород полоса поглощения связи В—О сдвигается в длинноволновую область. Это связано с тем, что возрастание притяжения катион—кислород вызывает одновременное возрастание отталкивания атомов кислорода, окружающих катион, что ведет к относительному укорачиванию В—О-связей и, следовательно, сдвигу полосы поглощения.

ԿԱԼՅԻՈՒՄԻ, ՍՏՐՈՆՅԻՈՒՄԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ԲՈՐԱՏՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒՌՆԱԶՅԱՆ, Հ. Ն. ՂԱՐԻՔՅԱՆ, Լ. Ի. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ
Է. Ն. Ս. ՎԱՍՍՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են կալցիումի, ստրոնցիումի և բարիումի սինթեզված բորատների 100, 500 և 900°-ում բոված նմուշների իվ սպեկտրները:

5000—650 սմ⁻¹ դիապազոնում NaCl և LiF խառը պրիզմաների կիրառումով ցույց է տրված, որ կալցիումի, ստրոնցիումի և բարիումի դիբորատների համար գոյություն ունի կլանման շերտերի օրինաչափ տեղաշարժ, կախված կատիոնների իոնական պոտենցիալներից:

Բորատների OH(H₂O)-խմբի տատանումներին համապատասխանող կլանման շերտերն զգալիորեն թուլանում են 500° տաքացնելու դեպքում, իսկ 900° տաքացնելիս նրանք անհետանում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Ахманова, ЖСХ, 3, 28 (1962).
2. И.И. Плюсина, Ю. Л. Харитонов, ЖСХ, 4, 555 (1963).
3. J. O. Edwards, G. C. Morrison, V. E. Ross, J. W. Schultz, J. Am. Chem. Soc., 77, 266 (1955).
4. H. Moenke, Mineralspektren, Leipzig, 1964.
5. C. E. Weir, E. R. Lippincott, J. Res. Nat. Bur. Stand, 65A, № 3, (1961).
6. Е. В. Власова, М. Г. Валашко, ЖНХ, 9, 1539 (1966).