

СТАН МОЛЕКУЛ ВОДИ В ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ СЕРЕДНІХ МАНГАНУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ

Шилін Б.С., Антрянцева Н.М.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна
aspirant_nubipu@ukr.net

Відповідно до сучасних уявлень про природу і стан води в кристалогідратах, молекули води, що входять в кристалічну решітку гідрату, не є нейтральними структурними елементами. Вони приймають участь у взаємодіях з катійною і аніонною підрешітками солі, значною мірою визначаючи багато властивостей гідратованих фосфатів і, в першу чергу, хімізм їх зневоднення [1,2]. Тому для обґрунтування та передбачення ускладнень процесів зневоднення гідратованих фосфатів твердофазним гідролізом, глибина перебігу якого взаємопов'язана з енергетичним станом молекул води, необхідні коректні дані про стан молекул води, що містяться в структурах кристалогідратів.

Для індивідуальних фосфатів двовалентних металів, зокрема мангану(II) і магнію, деякі дані щодо стану молекул води в їх кристалічних структурах відомі [3]. Відомості про стан води в твердих розчинах гідратованих фосфатів мангану(II) і магнію в літературі практично відсутні.

Мета даної роботи – дослідити енергетичний стан молекул води в структурі фосфатів твердого розчину загальної формули $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$).

Мангану(II)-магнію фосфати різного катійного складу з області гомогенності твердого розчину ($0 < x \leq 1.00$) одержували взаємодією відповідних гідроксокарбонатів з розчином фосфатної кислоти аналогічно описаному в [3]. В якості основних об'єктів дослідження використовували фосфат з максимальним вмістом магнію – $Mn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, фосфат складу $Mn_{2.5}Mg_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ та їх дейтероаналоги.

ІЧ спектри записували при $20^\circ C$ і $-190^\circ C$ в діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Nexus – 470 із Фур'є перетворенням і програмним забезпеченням Omnic. Зразки готували пресуванням фіксованої наважки (0,05 мас. %) в матрицю KBr. Крім того, використовували суспензію фосфатів у бутиловому спирті, нанесену на нейтральну флюоритову підложку.

Аналіз ІЧ спектрів мангану(II)-магнію фосфатів та їх дейтероаналогів свідчить про те, що в них реєструються три типи коливань молекул води: валентні коливання ОН-груп – $\nu(OH)$ – проявляються в діапазоні $3550-3000\text{ см}^{-1}$, деформаційні – $\delta(H_2O)$ – частотний інтервал $1700-1500\text{ см}^{-1}$ і лібраційні коливання – $\rho(H_2O)$ – в області $800-600\text{ см}^{-1}$. При кімнатній температурі реєструються дві смуги поглинання $\nu(OH)$, одна смуга і плече $\delta(H_2O)$ і одна смуга $\rho(H_2O)$. При низьких температурах ($-190^\circ C$) мультіплетність спектрів збільшується і в області коливань $\nu(OH)$ реєструються чотири максимуми поглинання, в області деформаційних коливань – два.

Ідентифікація смуг поглинання, обумовлених наявністю лібраційних коливань молекул води, виконана з використанням методу ізотопозаміщення, свідчить про те, що до них в спектрі $Mn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, наприклад, відносяться смуги з частотами 740 см^{-1} і 680 см^{-1} (коефіцієнт ізотопозаміщення 1,33).

Загальний характер конфігурацій смуг поглинання $\nu(\text{OH})$, їх інтенсивність, форма (розширення і низькі частоти в порівнянні з коливаннями вільної молекули води) свідчать про координацію молекул води катіоном і участь всіх ОН-груп в утворенні системи водневих зв'язків. Одночасна присутність в спектрах фосфатів вузьких високочастотних і широких низькочастотних смуг поглинання вказує на різну навантаженість кожної ОН-групи молекул води і на участь їх в реалізації різних за міцністю і направленістю Н-зв'язків. Одні ОН-групи (їх коливанням відповідає максимум поглинання в частотному інтервалі $3065 - 3020 \text{ см}^{-1}$) приймають участь в утворенні досить міцних водневих зв'язків типу $\text{OH}_2 \dots \text{OPO}_3$, скоріше за все, з фосфатним аніоном. Інші ОН-групи (смуги поглинання $\sim 3400 - 3455 \text{ см}^{-1}$) зв'язані водневими зв'язками між молекулами води $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ (табл.).

Таблиця – Характеристика водневих зв'язків, що реалізуються в структурі $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і твердого розчину на його основі

Фосфат	Частота, $\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	Зміщення $\Delta\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	Е, кДж/моль	Ro...o, нм
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3400	300	20,0	0,28
	3020	580	45,3	0,27
$\text{Mn}_{2,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3430	270	18,0	0,28
	3040	560	43,9	0,27
$\text{Mn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3455	245	16,4	0,28
	3065	535	42,3	0,27

Оціночні розрахунки енергії водневих зв'язків, що реалізуються в структурі фосфатів твердих розчинів, виконані на основі зміщення максимумів смуг поглинання $\nu(\text{OH})$, свідчать про те, що різниця частот $\nu(\text{OH})$ для одного і того ж фосфату досягає $380 - 400 \text{ см}^{-1}$ (табл.). Це на $270-290 \text{ см}^{-1}$ вище за значення для симетрично навантаженої молекули води (110 см^{-1} [2]) і є ознакою її асиметрії, підкреслюючи нееквівалентність кожної з ОН-груп в молекулі H_2O .

ОН-групи в кристалічній решітці $\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ зв'язані, судячи за значеннями енергії Н-зв'язків, слабше, ніж в індивідуальному $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ця різниця збільшується із збільшенням заміщення мангану(II) на магній і для $\text{Mn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ становить $3-5 \text{ кДж/моль}$.

Отже, дослідженнями енергетичного стану молекул кристалогідратної води в структурі мангану(II)-магнію фосфатів тригідратів складу $\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ визначено, що в їх структурі присутні два види кристалографічно неідентичних молекул води. Вони складають координаційне оточення катіонів і приймають участь в утворенні різних за міцністю і направленістю водневих зв'язків або між молекулами води, або між молекулами води і аніоном. Енергія водневих зв'язків залежить від вмісту катіонів в координаційних поліедрах. Вона зростає по мірі збільшення у складі $\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вмісту мангану(II). Збільшується при цьому і різниця в навантаженості кожної ОН-групи однієї тієї ж молекули води, характеризуючи вплив поляризуючої дії катіону на координаційно зв'язані молекули води.

Даний висновок знаходиться у повній відповідності до результатів термоаналітичних досліджень $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 1.0$), згідно яким найвищу термічну стійкість має мангану(II)-магнію фосфат, енергія Н-зв'язків в структурі якого має найбільші значення – $Mn_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

Література:

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.
2. Макагун В.Н. Химия неорганических гидратов / В.Н. Макагун. – Мн.: Наука и техника, 1985. – 246 с.
3. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н.М. Антрапцева, Н.В. Солод. – К : "Центр поліграфії "Компринт", 2018. – 443 с.