

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ПРОТОНВІСНИХ ГРУП У ГІДРОГЕНФОСФАТАХ
МАНГАНУ(II)-КОБАЛЬТУ(ЦИНКУ) ТА ЇХ ЗНЕВОДНЕННЯ*Коречко С. А., Антрапцева Н. М., Козачук Т. В.*Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна
aspirant_nubipu@ukr.net

Відповідно до сучасних уявлень, молекули води, що входять в кристалічну решітку кристалогідратів, приймають участь у взаємодіях з катіонною і аніонною підрешітками солі, значною мірою визначаючи хімізм їх зневоднення.

З метою дослідження стану молекул води та протонвісних груп в кристалічній решітці $Mn_{1-x}M^{II}_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($M^{II} = Co, Zn$) були проаналізовані їх коливальні спектри (ІЧ, КР) та спектри їх дейтероаналогів, одержані при кімнатній температурі та $-190^\circ C$.

В ІЧ спектрах $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.2$) і $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.07$) при $20^\circ C$ в області валентних коливань ОН-груп молекул води ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) реєструється широка смуга поглинання з трьома чіткими максимумами і два плеча. При $-190^\circ C$ мультиплетність спектру збільшується; в цьому діапазоні частот реєструється п'ять максимумів і плече. В інтервалі частот $\delta(H_2O) - 1630\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ – при $20^\circ C$ фіксується смуга поглинання з двома максимумами $1640, 1690\text{ см}^{-1}$ і три чіткі максимуми при низькотемпературній зйомці. Набір смуг в області $2320\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ характерний для спектрів солей, що містять протоновані аніони. Конфігурація спектральної кривої при $20^\circ C$ є огинаючою сумарної смуги поглинання, яка відповідає частково накладеним одне на одного коливанням ν_s і ν_{as} трьох енергетичних нерівнозначних молекул води в кристалічній решітці гідрофосфатів.

В спектрах КР $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.2$) і $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.07$) в області коливань кристалізаційної води наявна широка смуга $\nu(OH) - 2890\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ – з деякими підмаксимумами і широкий пік слабкої інтенсивності з максимумом $1640\text{--}1642\text{ см}^{-1}$ в діапазоні деформаційних коливань молекул води.

В ІЧ спектрах дейтероподібних $\nu(D_2O)$ фіксуються в області $2340\text{--}2630\text{ см}^{-1}$ у відповідності із значенням коефіцієнту ізотопозаміщення ($k = 1,33\text{--}1,35$), деформаційні коливання реєструються смугами з максимумами $1450, 1460$ і 1480 см^{-1} . Синглетна смуга 1240 см^{-1} характеризує плоскісні деформаційні коливання протонвісних груп $\delta(POH, POD)$. В низькочастотній області спектру при D-заміщенні спостерігаються смуги, що співвідносяться з позাপлоскісними деформаційними коливаннями $\gamma(POH, POD)$ і лібраційними коливаннями кристалізаційної води $\rho_x(H_2O, D_2O)$.

Оцінка енергії Н-зв'язків, що реалізуються в структурі $Mn_{1-x}M^{II}_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($M^{II} = Co, Zn$), показала, що значення їх змінюються в межах $13,7\text{--}34,8\text{ кДж/моль}$, і кількісно характеризують енергетичну нерівноцінність не лише молекул води як цілого, а й кожної ОН-групи. Значення різниці між частотами ν_s і ν_{as} для молекул води досягає 200 см^{-1} , що дає підставу вважати молекули координаційно зв'язаної води асиметричними, а коливання обох ОН-груп кожної з трьох молекул води розглядати як незалежні.

Це обумовлює видалення води за двома принципово різними механізмами: молекулярним і дисоціативним. Перший з них відбувається під час нагрівання гідрофосфатів до $130\text{--}150^\circ C$ і полягає у перебудові відносно слабких Н-зв'язків (до 25 кДж/моль) і видаленні води у вигляді молекулярної одиниці. Видалення води, що приймає участь в утворенні міцних Н-зв'язків, реалізується за дисоціативним механізмом, завдяки якому зневоднення ускладнюється процесами аніонної конденсації, яка призводить до утворення при $180\text{--}220^\circ C$ полімерних фосфатів складу $(Mn_{1-x}M^{II}_x)_{n+2/2}P_nO_{3n+1}$ ($M^{II} = Co, Zn, n = 2\text{--}6$) і оксидів. Твердофазна взаємодія цих проміжних продуктів зневоднення обумовлює один з напрямків процесу утворення безводних солей – дифосфатів складу $Mn_{2-x}M^{II}_xP_2O_7$ ($M^{II} = Co, Zn$).