



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ДИФОСФАТОВ МАРГАНЦА(II) И ЦИНКА

Антрапцева Н.М.¹, Солод Н.В.¹, Била Г.Н.², Леонова Б.И.¹

¹Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,
Киев, Украина, aspirant_nubipu@ukr.net

²Национальный университет пищевых технологий,
Киев, Украина, billa2003@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PROCESS AND PRODUCTS OF COPRECIPITATION DIPHOSPHATES MANGANESE (II) AND ZINC

Antraptseva N.M.¹, Solod N.V.¹, Bila G.N.², Leonova B.I.¹

¹National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine Kiev, Ukraine
aspirant_nubipu@ukr.net

²National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine, billa2003@mail.ru

Abstract

Physico-chemical characteristics of process and products of coprecipitation diphosphates Mn(II) and Zn in $\text{ZnSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ system are received. For the first time unlimited solid solution of hydrated diphosphates with composition $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is synthesized. The domain of homogeneity these diphosphates changes in bounds $0 < x < 2.00$. The crystallographic, IR-spectroscopic and spectral-luminescent characteristics for synthesized diphosphates are determined. Correlations between their changes and structure of solid solution are established. Features of the basic fragments of crystal structure, which make conditional their physical and chemical properties are discussed.

Keywords: coprecipitation, conditions of synthesis, diphosphates, domain of homogeneity.

Введение

Дифосфаты марганца и цинка широко используют в качестве основы неорганических препаратов и материалов для различных областей современной науки, техники и производства [1,2]. Применение с этой целью твердых растворов дифосфатов марганца и цинка, которые в своем составе содержат оба этих катиона, позволит создавать материалы с прогнозируемым комплексом улучшивших физико-химических и эксплуатационных характеристик.

Для практической реализации синтеза твердого раствора гидратированных дифосфатов марганца и цинка заданного состава необходимо знание корреляций между условиями его получения, составом и

свойствами. Индивидуальные гидратированные дифосфаты марганца (II) и цинка получены как один из продуктов взаимодействия в системах $\text{MnCl}_2\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ [3] и $\text{ZnSO}_4\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ [4,5]. Какие-либо данные о твердых растворах гидратированных дифосфатов марганца (II) и цинка в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – получить физико-химические характеристики процесса и продуктов совместного осаждения дифосфатов марганца(II) и цинка в системе $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали водные растворы сульфатов $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и дифосфата



$K_4P_2O_7$ марки „ч.д.а.“. Взаимодействие в системе $MnSO_4-ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$ изучали методом остаточных концентраций [6]. Соотношение осадителя и катионов Mn^{2+} и Zn^{2+} ($n = P/M^{II}$) в отличие от классического применения данного метода фиксировали. Изменяли соотношение катионов, сохраняя постоянной их суммарную концентрацию.

Учитывая данные, полученные при конкретизации условий взаимодействия в системах $MnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$ и $ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$ [7], как параметры, обеспечивающие совместное осаждение катионов Mn^{2+} и Zn^{2+} в системе $MnSO_4-ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$, выбраны такие: соотношение в составе исходных растворов ($n = P_2O_7^{4-} / \sum M^{2+}$, $Zn^{2+} = 0.2$; $K = Mn^{2+}/Zn^{2+}$ в пределах $0.05 \leq K \leq 19.00$), начальная концентрация исходных растворов – 0.1 моль/л, длительность контакта твердой фазы с маточным раствором – до достижения равновесия, температурный интервал взаимодействия – 293-298 К.

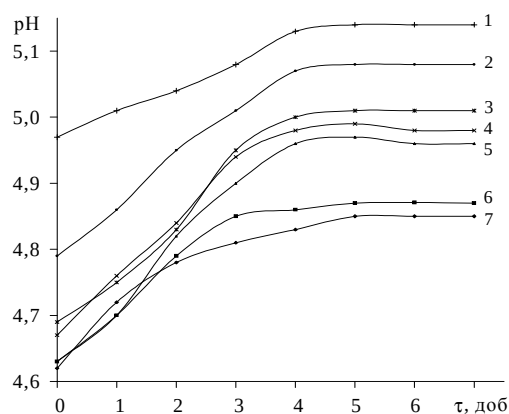
Смесь водных растворов сульфатов марганца (II) и цинка, взятых в заданном соотношении, и раствор калий дифосфата параллельно при непрерывном перемешивании подавали в реакционный сосуд. Образовавшуюся твердую фазу выдерживали в контакте с маточным раствором до достижения равновесия. Осадок отделяли, промывали охлажденной водой до отрицательной реакции на сульфат-ион и перекристаллизовывали. В составе маточных растворов и кристаллической твердой фазы определяли общее содержание фосфора (гравиметрический хиолин-молибдатный метод), содержание катионов Mn^{2+} и Zn^{2+} (метод комплексонометрии по методике [8]). Содержание воды в твердой фазе определяли по потере массы при нагревании до 1073 К, анионный состав – с помощью количественной бумажной хроматографии [1].

Для идентификации твердой фазы и изучения дифосфатов использовали метод рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4-М, $Cu K\alpha$, внутренний стандарт NaCl), методы колебательной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия – спектрометр Nexus – 470, диапазон частот 400 – 4000 cm^{-1} , прессование фиксированной навески (0.05%) в

матрицу калий бромид; спектроскопия комбинационного рассеивания – спектрометр ДФС-52, диапазон частот 200 – 1700 cm^{-1}). Спектры люминесценции получали с помощью спектрометра ДФС-12 (источник возбуждения – ксеноновая лампа ДксЭл-1000, лазеры ИЛГИ-501, ЛГН-503, гелий-неоновый лазер, спектральный диапазон 350-850 нм, температура 4.2, 77, 300 К).

Результаты и обсуждение

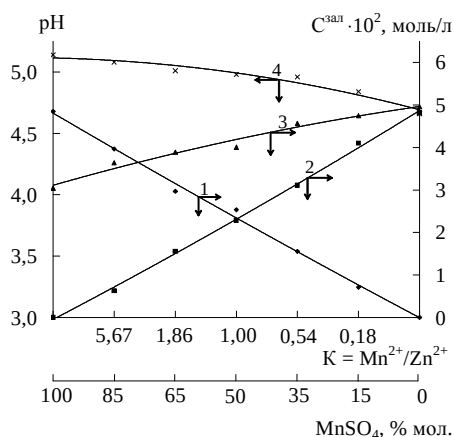
Результаты потенциометрических исследований (фиг. 1) показали, что кривые изменения pH маточных растворов при их контакте с твердой фазой, полученные при разном составе исходных растворов из области $0.05 \leq K \leq 19.0$, близки между собой по характеру. Начальные значения pH всех кривых сначала увеличиваются (на 3-4 сутки контакта), потом постепенно стабилизируются. Через семь суток контакта значения pH становятся практически неизменными, характеризуя достижение равновесия при всех значениях K. Относительно конкретных значений pH маточных растворов, то они возрастают с увеличением содержания Mn^{2+} в составе исходных растворов в полном соответствии со значениями констант стойкости гидроксокомплексов [9], образующихся при взаимодействии Mn^{2+} и Zn^{2+} с водой.



Фиг. 1. Изменения pH маточных растворов в системе $MnSO_4-ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$ при отсутствии цинка (1), при значениях K ($K = Mn^{2+}/Zn^{2+}$) 5.67 (2), 1.86 (3), 1.00 (4), 0.54 (5), 0.18 (6) и при отсутствии марганца (7).



Результаты химического анализа маточных растворов на содержание катионов $C^{ост.}(Mn^{2+})$, $C^{ост.}(Zn^{2+})$ и фосфора $C^{ост.}(P_2O_7^{4-})$, выполненного для получения данных об особенностях осаждения катионов и фазовом составе осадков, показали, что изменение остаточных концентраций Mn^{2+} и Zn^{2+} зависит от состава исходных реагентов: с ростом концентрации Mn^{2+} в составе исходных растворов $C^{ост.}(Mn^{2+})$ увеличивается, $C^{ост.}(Zn^{2+})$ – уменьшается (рис. 2). Значение $C^{ост.}(P_2O_7^{4-})$ при этом несколько уменьшается (с $4.96 \cdot 10^{-2}$ моль/л при отсутствии Mn^{2+} в маточном растворе до $3.04 \cdot 10^{-2}$ моль/л в растворе, не содержащем Zn^{2+}). Кривые, характеризующие изменения остаточных концентраций всех ионов, носят линейный характер и не содержат перегибов. Это, согласно [6], дает основание утверждать о постоянном фазовом составе осадка и однотипности процессов, сопровождающих совместное осаждение ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} при всех значениях K из области $0.05 \leq K \leq 19.0$.



Фиг. 2. Остаточные концентрации в системе $MnSO_4 - ZnSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$: 1 – $C^{ост.}(Mn^{2+})$; 2 – $C^{ост.}(Zn^{2+})$; 3 – $C^{ост.}(P_2O_7^{4-})$; 4 – pH.

Данные химического анализа маточных растворов хорошо согласуются с результатами анализа твердой фазы (табл. 1). Соотношение в ней $n_I = P/\Sigma M^{II}$ (Mn, Zn), атомное, характеризующее фазовый состав, практически не изменяется во всем диапазоне значений K и составляет 1.00, что соответствует расчетному для дифосфатов. Этот вывод подтверждают результаты количественной хроматографии на бумаге,

согласно которым анионный состав твердой фазы при всех значениях K на 98.4 – 97.2 % отн. представленный дифосфатным анионом. Содержание Mn, P, H_2O в дифосфате, образующемся при отсутствии цинка в составе исходных растворов, соответствует их расчетным значениям для $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. При отсутствии в исходных растворах марганца осаждается дифосфат, химический состав которого соответствует $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Дифосфаты, полученные в области значений $0.05 \leq K \leq 19.00$, содержат в своем составе как марганец (26.74 – 2.04 масс. %), так и цинк (2.96 – 30.55 масс. %), содержание которых закономерно изменяется в соответствии с составом исходных растворов.

Согласно результатам рентгенографических исследований, дифосфаты представлены кристаллической фазой, структура которой аналогична структурам индивидуальных $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ и $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ [3-5]. На рентгенограммах дифосфатов, содержащих одновременно марганец и цинк, с увеличением содержания цинка наблюдается сдвиг значений межплоскостных расстояний в сторону их уменьшения. Он происходит в полном соответствии со значениями геометрических параметров катионов Mn^{2+} ($R_{ион.} = 0.097$ нм) и Zn^{2+} ($R_{ион.} = 0.089$ нм).

Интерпретация результатов химического и рентгенофазового анализов позволяет сделать вывод об образовании твердого раствора гидратированных дифосфатов марганца(II) и цинка общей формулы $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$. Определенные по результатам химического анализа значения x изменяются от 0 до 2.0. Дифосфаты твердого раствора кристаллизуются, как показали результаты индицирования рентгенограмм, в орторомбической сингонии. Параметры элементарных ячеек в их структуре уменьшаются по мере увеличения степени замещения (x) Mn^{2+} на Zn^{2+} (табл.2). Это происходит в полном соответствии с законом Вегарда и правилом Ретгерса и является однозначным доказательством образования твердого раствора гидратированных дифосфатов $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$

НАУЧНИ ТРУДОВЕ
ТОМ LX
„ХРАНИТЕЛНА НАУКА, ТЕХНИКА И
ТЕХНОЛОГИИ – 2013“
18-19 октомври 2013, Пловдив



SCIENTIFIC WORKS
VOLUME LX
„FOOD SCIENCE, ENGINEERING AND
TECHNOLOGIES – 2013“
18-19 October 2013, Plovdiv

($0 \leq x \leq 2.00$) с широкой областью гомогенности.



Таблица 1

Параметры элементарной ячейки дифосфатов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq x \leq 2.00$, орторомбическая сингония

Дифосфаты	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.879 (4)	9.308 (4)	8.481 (3)	2043.8 (9)
$\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.864 (7)	9.292 (3)	8.469 (2)	2035.0 (9)
$\text{Mn}_{1.20}\text{Zn}_{0.80}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.751 (6)	9.247 (2)	8.441 (2)	2009.9 (8)
$\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.693 (6)	9.229 (2)	8.425 (2)	1997.7 (8)
$\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.669 (4)	9.206 (1)	8.412 (1)	1987.9 (5)
$\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.616 (2)	9.182 (1)	8.392 (1)	1973.8 (3)
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.581 (2)	9.164 (1)	8.368 (1)	1961.4 (3)

Данный вывод коррелирует с результатами ИЧ спектроскопических исследований впервые синтезированных дифосфатов состава $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2.00$). Идентичность их структур подчеркивают формы спектральных кривых, которые для дифосфатов с разной степенью замещения в целом идентичны (рис. 3) и подобны спектрам индивидуальных дифосфатов $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4, 11].

Таблица 2

Характеристика дифосфатов, образующихся в системе $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ ($n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\Sigma\text{Mn}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} = 0.2$; $\text{C}^0 = 0.1$ моль/л)

Состав исходных растворов			Состав твердой фазы, мас. %				K_1^*	Химический состав	Фазовый состав (по результатам РФА та ИК-спектроскопии)
Соотношение $K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	Мол. %								
	MnSO ₄	ZnSO ₄	Mn	Zn	P	H ₂ O			
-	100	0	29.54	-	16.52	24.23	-	Mn _{2.00} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	Mn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O Твердый раствор общей формулы Mn _{2-x} Zn _x P ₂ O ₇ ·5H ₂ O (0<x<2.00)
19.0	95	5	26.74	2.96	16.48	23.96	10.76	Mn _{1.83} Zn _{0.17} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	
5.67	85	15	23.78	6.24	16.34	23.93	4.54	Mn _{1.64} Zn _{0.36} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	
1.86	65	35	17.23	13.69	16.15	23.81	1.50	Mn _{1.20} Zn _{0.80} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	
1.00	50	50	13.65	17.58	16.02	23.60	0.92	Mn _{0.96} Zn _{1.04} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	
0.54	35	65	10.42	21.25	15.92	23.30	0.58	Mn _{0.74} Zn _{1.26} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	



0.18	15	85	4.90	27.41	15.68	23.11	0.21	$\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0.05	5	95	2.04	30.55	15.68	22.89	0.08	$\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_{1.85}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
-	0	100	-	32.93	15.70	22.85	-	$\text{Zn}_{2.00}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

* K_1 – соотношение Mn/Zn (атомное) в составе твердой фазы

Рис. 3. ИК спектры поглощения $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), дифосфатов $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4) и $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5)

Для выяснения формы координационного многогранника в структуре дифосфатов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0 \leq x \leq 2.00$ были проведены спектрально-люминесцентные исследования (рис.4). В спектрах фотолюминесценции $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и дифосфатов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ со значением $0.36 \leq x \leq 1.26$ (рис. 4 а, кривые 1-4) наблюдаются полосы в области 370-670 нм и 620-770 нм, соответствующие красной и сине-зеленой люминесценции, соответственно. Узкая полоса люминесценции с максимумом 680 - 690 нм обусловлена излучательными переходами в ионах Mn^{2+} , находящимися в октаэдрическом окружении атомов кислорода [2,12]. Широкая полоса с максимумами 420-430 нм и 490-510 нм отвечает собственной люминесценции матрицы кристалла дифосфатов, поскольку в спектре $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ регистрируется только она (рис. 4а, кривая 5). С увеличением содержания марганца в составе твердого раствора $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ собственная сине-зеленая люминесценция практически полностью гасится, что свидетельствует о передаче энергии возбуждения от матрицы дифосфата к ионам Mn^{2+} .

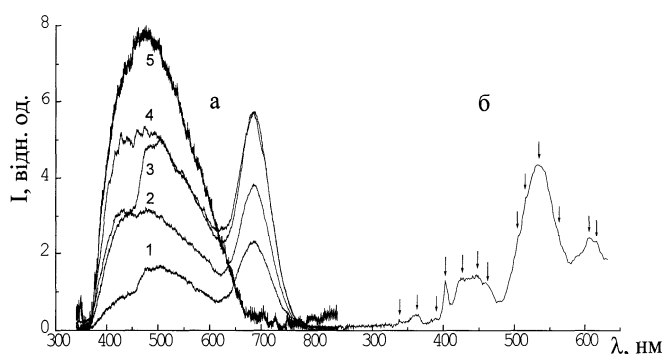


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции дифосфатов состава 1 – $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($T = 300 \text{ K}$, $\lambda_{\text{вб}} = 337.1 \text{ нм}$) – а; спектр длинноволнового возбуждения красной люминесценции дифосфата $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($T = 4.2 \text{ K}$, $\lambda_p = 710 \text{ нм}$) – б.

Спектры возбуждения красной люминесценции дифосфатов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ также типичны для ионов Mn^{2+} , расположенных в октаэдрах $\text{Mn} - \text{O}_6$. Поэтому она может быть связана с излучательными переходами из основного состояния ${}^6\text{A}_1$ на уровне ${}^4\text{F}_2$ (320-390



нм), $^4A + ^4E + ^4F_2$ (390–480 нм), 4F_1 (480–580 нм). Детальный анализ спектра $Mn_{0.96}Zn_{1.04}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ свидетельствует о том, что красная люминесценция возбуждается, по меньшей мере, в 14 полосах (рис. 4 б). Такая сложная ее структура свидетельствует о деформации октаэдров Mn – O_6 , поскольку в случае точной октаэдрической симметрии окружения ионов Mn^{2+} в спектре возбуждения красной люминесценции должно наблюдаться только пять полос [13].

Анализ ИК спектров $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$, $0 \leq x \leq 2.00$, (рис. 3) показал наличие в них полос поглощения, характерных для колебаний молекул воды ($3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$, $1650 - 1580 \text{ см}^{-1}$), анионной подрешетки $P_2O_7^{4-}$ ($1150 - 550 \text{ см}^{-1}$) и связей М-О ($500 - 400 \text{ см}^{-1}$). Интерпретация ИК-спектров в области колебаний молекул воды свидетельствует о наличии в структуре дифосфатов трех кристаллографически неидентичных видов молекул воды, которые входят в координационное окружение катиона. На это указывают три компонента полосы деформационного колебания молекул воды, по количеству которых можно, согласно [14], достаточно однозначно оценить форму вхождения воды в структуру кристаллогидрата. Энергетическое состояние двух видов молекул воды, судя по положению максимумов $\delta(H_2O)$, близко, третьего – отличается.

Анализ спектрального положения и формы полос поглощения $\nu(OH)$ в спектрах $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ (уширение и низкие частоты по сравнению с колебаниями свободной молекулы воды $\nu_0 = 3700 \text{ см}^{-1}$) указывает на достаточно жесткое закрепление молекул воды, как по кислороду, так и по водороду. Существование в структуре дифосфатов жесткой системы водородных связей подчеркивает и увеличение частот деформационных колебаний $\delta(H_2O)$ в спектрах $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($1658 - 1628 \text{ см}^{-1}$) в сравнении с частотой колебаний свободной молекулы воды (1595 см^{-1} [15]). Одновременное присутствие в ИК спектрах дифосфатов высоко- и низкочастотных максимумов $\nu(OH)$ свидетельствует, согласно [11,15], о разной нагруженности каждой OH-группы молекул воды и на участие их у реализации разных по прочности и направленности Н-связей. Одни OH-группы (их колебанием отвечает максимум поглощения в частотном интервале $3300 - 3200 \text{ см}^{-1}$) принимают участие в образовании достаточно сильных Н-связей ($32-36 \text{ кДж/моль}$), скорее всего, с дифосфатным анионом ($M^{2+} - OH_2 \dots OP_2O_6^{4-}$). Другие OH-группы (полосы поглощения в области 3500 см^{-1}) связаны сравнительно слабыми Н-связями ($9-22 \text{ кДж/моль}$) с OH-группами других молекул воды ($M^{2+} - OH_2 - OH_2$). Разница частот $\nu(OH)$ у дифосфатов $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ разного состава достаточно значительная; у дифосфата $Mn_{1.64}Zn_{0.36}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ достигает 340 см^{-1} и уменьшается до 160 см^{-1} у дифосфата $Mn_{0.35}Zn_{1.65}P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Эти значения намного больше аналогичной величины для симметрично нагруженной молекулы воды (110 см^{-1} [11,15]). Они характеризуют молекулы воды в структуре $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ как асимметричные. Причем неэквивалентность отдельных OH-связей в молекуле воды уменьшается с увеличением содержания цинка в составе дифосфата.

Анализ спектральных данных $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ в области колебаний анионной подрешетки ($1150 - 550 \text{ см}^{-1}$) показал, что в диапазоне валентных колебаний групп PO_3 ($1200 - 990 \text{ см}^{-1}$) наблюдается четыре полосы поглощения и два плеча. В области частот, характеристических для асимметричных колебаний $\nu_{as}(POP)$ мостиковой связи $P-O-P$ ($950 - 890 \text{ см}^{-1}$) [11], фиксируется интенсивная дуплетная полоса поглощения, в области симметричного колебания $\nu_s(POP)$ ($750 - 700 \text{ см}^{-1}$) – одна полоса. Такой набор полос поглощения свидетельствует о низкой симметрии аниона $P_2O_7^{4-}$, характерным для которой является изогнутая конфигурация мостика $P - O - P$ [11,15]. Наличие в ИК спектрах полосы $\nu_s(POP)$ может быть интерпретировано как отсутствие альтернативного запрета, однозначно



указывающего на нецентросимметричную конфигурацию аниона C_{2v} (угол PO_4 меньше 180°); для центросимметричной конфигурации D_{3d} P_2O_7 -группы разрешена только $\nu_{as} PO_4$ (угол PO_4 составляет 180°).

Заключение

Изучено взаимодействие в системе $MnSO_4-ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$. Получены физико-химические характеристики процесса и продуктов совместного осаждения дифосфатов $Mn(II)$ и Zn . Впервые синтезирован непрерывный твердый раствор гидратированных дифосфатов состава $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$, область гомогенности которого изменяется в пределах $0 < x < 2.00$. Определены их кристаллографические, ИК-спектроскопические и спектрально-люминесцентные характеристики. Установлены корреляции между их изменениями и составом твердого раствора. Раскрыты особенности основных фрагментов кристаллической структуры, которые обуславливают их физико-химические свойства.

Литература

- [1] Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. - К.: Наук. думка, 1987.
- [2] Констант З.А. Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. - Рига: Зинатне, 1987.
- [3] Голощапов М.В., Мартыненко Б.П. // Ж. неорган. химии. - 1971.- **16**, №7.- С. 1920 - 1922.
- [4] Кохановский В.В. // Журн. неорган. химии. - 1995.- **40**, №1. - С. 173-176.
- [5] Морозова Н.Ю., Селиванова Н.М. // Журн. неорган. химии. - 1995.- **21**, №6. - С. 1606-1609.
- [6] Береснев Э.Н. Метод остаточных концентраций. - М.: Наука, 1992.
- [7] Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. The 4th Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. - Budapest. - 2003. - **1**. - P. 2.29-2.34.
- [8] Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология. - 1992. - **35**, №10. - С. 40-45.
- [9] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979.
- [10] Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. - М.: Наука, 1977.
- [11] Печковский В.В., Чудинова Н.Н. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. - М.: Наука, 1990.
- [12] Kaplanova M., Trojan M., Brandova D., Navratil J. // J. Lumin. - 1984. - **29**. - P. 199 – 204.
- [13] Petermann K., Huber G. // J. Lumin. - 1994. - 31-32. - P. 71-75.
- [14] Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В.М. - М.: Химия, 1964.
- [15] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. - Л.: Наука, 1968.