

rows a temperature interval of the maximal positive values of factor thermo-EMF on 60 degrees, reduces temperature of change of a sign on factor thermo-EMF. The negative effect of reduction of a working interval of temperatures is compensated by great values of factor thermo-EMF in a range of temperatures 400—470 K.

1. *Сабов М.Ю., Беца В.В., Севрюков Д.В. та ін.* // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2003. -Вип. 9. -С. 74—76.
2. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
3. *Kabre S., Guillard M., Fhahaut S.* // C.R. Acad. Sci. Paris. -1974. -C278, № 16. -P. 1043—1046.

4. *Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Севрюков Д.В.* // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2002. -Вип. 7. -С. 19—21.
5. *Klepp K.O., Eulenberger G.* // Z. Naturforsch. -1984. -39b. -S. 705—712.
6. *Klepp K.O.* // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chem. -1985. -40. -S. 229—234.
7. *Quint R., Boller H.* // Materials Res. Bull. -1987. -22. -P. 1499—1504.
8. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970.
9. *Декларац. пат. України № 70185-А 7C01G23/00, C01G15/00.* -Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
10. *Harman T.C., Cahn I.H., Logan M.I.* // J. Appl. Phys. -1959. -30, № 9. -P. 1351—1359.

Ужгородський національний університет

Надійшла 19.09.2006

УДК 546.185:542.91.712'47

**Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова, С.Г. Неділько, В.В. Бойко, О.В. Гоменюк**

### **ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$**

Взаємодією в системі  $\text{ZnSO}_4\text{—MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  вперше одержано неперервний твердий розчин гідратованих дифосфатів складу  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , область гомогенності якого змінюється в межах  $0 < x < 2.00$ . Для синтезованих дифосфатів визначено кристалографічні, ІЧ-спектроскопічні та спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено кореляції між їх змінами та складом твердого розчину. Розкрито особливості основних фрагментів кристалічної структури, що обумовлюють їх фізико-хімічні властивості.

Дифосфати мангану і цинку широко використовують як основу для створення різноманітних неорганічних матеріалів — люмінофорів, каталізаторів, інгібіторів корозії, мастильних матеріалів тощо [1, 2]. Застосування з цією метою твердих розчинів дифосфатів мангану і цинку, які у своєму складі містять обидва ці катіони, дозволить створювати матеріали з прогнозованим комплексом покращених фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Для практичної реалізації синтезу твердого розчину гідратованих дифосфатів мангану і цинку заданого складу необхідне знання кореляцій між умовами його одержання, складом і властивостями. Індивідуальні гідратовані дифосфати мангану (II) і цинку одержані як один з продуктів взаємодії в системах  $\text{MnCl}_2\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  [3] і  $\text{ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  [4, 5]. Будь-які дані про тверді розчини гідратованих дифосфатів мангану (II) і цинку в літературі відсутні.

Мета даної роботи — встановити склад та хімічну природу продуктів взаємодії в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ .

В якості вихідних реагентів використовували водні розчини сульфатів  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та дифосфату  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  марки ч.д.а. Взаємодію в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  вивчали з використанням методу залишкових концентрацій [6]. Співвідношення осаджувача та йонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  ( $n = \text{P}/\text{M}^{\text{II}}$ ) на відміну від класичного застосування даного методу фіксували, змінювали лише співвідношення між катіонами, що осаджуються, зберігаючи постійною їх сумарну концентрацію.

З урахуванням даних, одержаних під час конкретизації умов взаємодії у системах  $\text{MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  і  $\text{ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  [7], параметрами, що забезпечують спільне осадження катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  визначено такі: співвідношення у складі вихідних розчинів ( $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\Sigma\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+} = 0.2$ ;  $K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  в межах  $0.05 \leq K \leq 19.00$ ), початкова концентрація вихідних розчинів — 0.1 моль/л, тривалість контакту твердої фази з маточним розчином — за досягнення рівноваги, температурний інтервал взаємодії — 293—298 К.

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова, С.Г. Неділько, В.В. Бойко, О.В. Гоменюк, 2007

Суміш водних розчинів сульфатів мангану і цинку, взятих у заданому співвідношенні, та розчин калію дифосфату паралельно при неперервному перемішуванні подавали у реакційний посуд. Тверду фазу, що утворювалася, витримували у контакті з маточним розчином, періодично перемішуючи, до досягнення рівноваги. Осад відділяли, промивали охолодженою водою до негативної реакції на сульфат-йон та перекристалізували.

У складі маточних розчинів і кристалічної твердої фази визначали загальний вміст фосфору (гравіметричний хінолін-молібдатний метод), вміст катіонів  $Zn^{2+}$  і  $Mn^{2+}$  (комплексометричний метод за методикою [8]). Вміст води у твердій фазі встановлювали за втратою маси при нагріванні до 1073 К, аніонний склад — за допомогою кількісної паперової хроматографії [1].

Для ідентифікації твердої фази та вивчення дифосфатів використовували метод рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-4-М,  $CuK\alpha$ , внутрішній стандарт NaCl), методи колиальної спектроскопії (інфрачервоної спектроскопії — спектрометр Nexus-470, діапазон частот 400—4000  $cm^{-1}$ , пресування фіксованої наважки (0.05 %) в матрицю калію броміду; комбінаційного розсіювання — спектрометр ДФС-52, діапазон частот 200—1700  $cm^{-1}$ ). Спектри люмінесценції одержували за допомогою спектрометра ДФС-12 (джерело збудження — ксенонова лампа ДксЕл-1000, лазер ІЛГІ-501, ЛГН-503, гелій-неоновий лазер, спектральний діапазон 350—850 нм, температура 4.2, 77, 300 К).

Результати потенціометричних досліджень маточних розчинів, виконаних з метою встановлення тривалості досягнення рівноваги між твердою фазою і маточним розчином під час спільного осадження катіонів  $Mn^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  дифосфат-йонном  $P_2O_7^{4-}$ , наведено на рис. 1. Криві зміни рН маточних розчинів за час їх контакту з твердою фазою, отримані при різному складі вихідних розчинів з області  $0.05 \leq K \leq 19.0$ , за характером є дуже близькими між собою. Початкові значення рН всіх кривих спочатку збільшуються (на 3—4 добу контакту), потім поступово стабілізуються. На сьому добу значення рН лишаються практично незмінними, характеризуючи досягнення в системі рівноваги за всіх значень  $K$ . Щодо конкретних значень рН маточних розчинів, то вони зростають із збільшенням вмісту  $Mn^{2+}$  у складі вихідних розчинів у повній відповідності до значень констант стійкості гідросокомплексів [9], що утворюються під час взаємодії  $Mn^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  з водою.

Результати хімічного аналізу маточних роз-

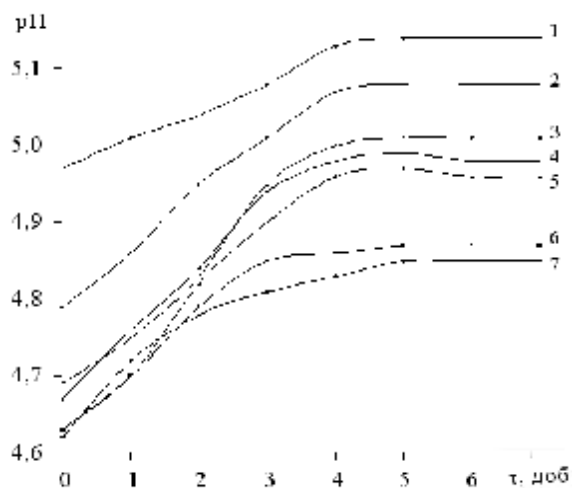


Рис. 1. Зміни рН маточних розчинів під час взаємодії в системі  $MnSO_4-ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$  за відсутності цинку (1), за значень  $K$  ( $K = Mn^{2+}/Zn^{2+}$ ) 5.67 (2), 1.86 (3), 1.00 (4), 0.54 (5), 0.18 (6) та за відсутності мангану (7).

чинів на вміст катіонів  $C^{зал}(Mn^{2+})$ ,  $C^{зал}(Zn^{2+})$  і фосфору  $C^{зал}(P_2O_7^{4-})$ , виконаного для одержання даних про особливості осадження катіонів та фазовий склад осадів, показали (рис. 2), що зміна залишкових концентрацій  $Mn^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  залежить від складу вихідних реагентів: із зростанням концентрації  $Mn^{2+}$  у складі вихідних розчинів  $C^{зал}(Mn^{2+})$  зростає, а  $C^{зал}(Zn^{2+})$  зменшується. Значення  $C^{зал}(P_2O_7^{4-})$  при цьому дещо зменшується (з  $4.96 \cdot 10^{-2}$  моль/л у маточному розчині за відсутності  $Mn^{2+}$  до  $3.04 \cdot 10^{-2}$  моль/л у розчині, що не містить  $Zn^{2+}$ ). Криві, що відображають зміни залишкових концентрацій всіх йонів, мають лінійний характер і не містять перегинів. Це, відповідно до [6], дає підстави стверджувати про сталий фазовий склад осаду і однотипність процесів, що відбуваються під час спільного осадження дифосфатом йонів  $Mn^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  за всіх значень  $K$  із області  $0.05 \leq K \leq 19.0$ .

Дані хімічного аналізу маточних розчинів добре узгоджуються з результатами аналізу твердої фази (табл. 1). Співвідношення в ній  $n_1 = P/\Sigma M^{II}$  (Mn, Zn), атомне, яке характеризує фазовий склад, практично незмінне у всьому діапазоні значень  $K$  і становить 1.00, що відповідає розрахунковому для дифосфатів. Цей висновок підтверджують результати кількісної хроматографії на папері, відповідно до яких аніонний склад твердої фази за всіх значень  $K$  на 98.4—97.2 % відн. представлений дифосфатним аніоном. Вміст Mn, P,  $H_2O$  у дифосфаті, що утворюється за відсутності у вихідних розчинах цинку, відповідає їх розрахун-

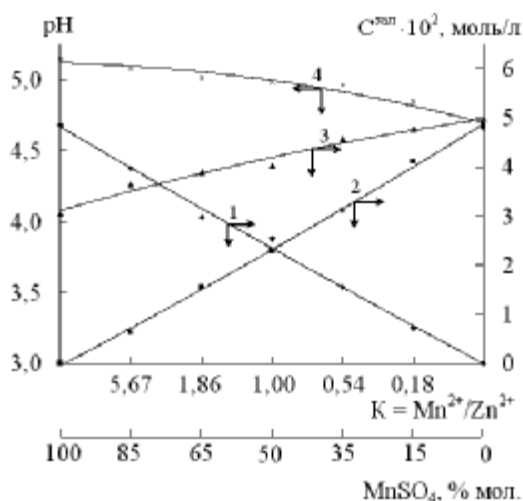


Рис. 2. Залишкові концентрації в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ : 1 –  $C^{\text{зал}}(\text{Mn}^{2+})$ ; 2 –  $C^{\text{зал}}(\text{Zn}^{2+})$ ; 3 –  $C^{\text{зал}}(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$ ; 4 – pH.

ковому значенню в  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . За відсутності у вихідних розчинах мангану осаджується дифосфат, хімічний склад якого відповідає  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Дифосфати, одержані в області значень  $0.05 \leq K \leq 19.0$ , містять в своєму складі як манган (від 26.74 до 2.04 % мас.), так і цинк (від 2.96 до 30.55 % мас.), вміст яких закономірно змінюється відповідно до складу вихідних розчинів.

За даними рентгенографічних досліджень, от-

римані дифосфати представлені кристалічною фазою із структурою, аналогічною до структур індивідуальних  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , рентгенограми яких ідентичні [3—5]. На рентгенограмах дифосфатів, що одночасно містять манган і цинк, із зростанням вмісту цинку спостерігається зсув значень міжплощинних відстаней у бік їх зменшення, який відбувається у відповідності до значень геометричних параметрів катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  ( $R_{\text{йон}} = 0.097$  нм) і  $\text{Zn}^{2+}$  ( $R_{\text{йон}} = 0.089$  нм).

Інтерпретація результату хімічного і рентгенофазового аналізу дозволяє зробити висновок про утворення твердого розчину гідратованих дифосфатів мангану (II) і цинку загальної формули  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Визначені за результатами хімічного аналізу значення  $x$  змінюються від 0 до 2.0. Дифосфати твердого розчину кристалізуються, як показали результати індиціювання рентгенограм, в орторомбічній сингонії. Параметри елементарних комірок в їх структурі зменшуються по мірі зростання ступеня заміщення ( $x$ )  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  (табл. 2), що відбувається у повній відповідності до закону Вегарда і правила Ретгерса, і є однозначним доказом утворення твердого розчину гідратованих дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2.00$ ) із широкою областю гомогенності [10].

Даний висновок корелює з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень вперше синтезованих дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2.00$ ). Іден-

Т а б л и ц я 1

Характеристика дифосфатів, що утворюються в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  ( $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\sum\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+} = 0.2$ ;  $C^0 = 0.1$  моль/л)

Склад вихідних розчинів			Склад твердої фази, % мас.				$K_1^*$	Хімічний склад	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ-спектроскопії)
Співвідношення $K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{MnSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$	Mn	Zn	P	$\text{H}_2\text{O}$			
	% мол.								
—	100	0	29.54	—	16.52	24.23	—	$\text{Mn}_{2.00}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
19.0	95	5	26.74	2.96	16.48	23.96	10.76	$\text{Mn}_{1.83}\text{Zn}_{0.17}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Твердий розчин загальної формули $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $0 < x < 2.00$ )
5.67	85	15	23.78	6.24	16.34	23.93	4.54	$\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
1.86	65	35	17.23	13.69	16.15	23.81	1.50	$\text{Mn}_{1.20}\text{Zn}_{0.80}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
1.00	50	50	13.65	17.58	16.02	23.60	0.92	$\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
0.54	35	65	10.42	21.25	15.92	23.30	0.58	$\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
0.18	15	85	4.90	27.41	15.68	23.11	0.21	$\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
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	—	$\text{Zn}_{2.00}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

\*  $K_1$  — співвідношення Mn/Zn (атомне) в складі твердої фази.

Т а б л и ц я 2

Параметри елементарної комірки дифосфатів  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ,  $0 \leq x \leq 2.00$ , орторомбічна сингонія

Дифосфати	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
	Å			
$Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.879 (4)	9.308 (4)	8.481 (3)	2043.8 (9)
$Mn_{1.64}Zn_{0.36}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.864 (7)	9.292 (3)	8.469 (2)	2035.0 (9)
$Mn_{1.20}Zn_{0.80}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.751 (6)	9.247 (2)	8.441 (2)	2009.9 (8)
$Mn_{0.96}Zn_{1.04}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.693 (6)	9.229 (2)	8.425 (2)	1997.7 (8)
$Mn_{0.74}Zn_{1.26}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.669 (4)	9.206 (1)	8.412 (1)	1987.9 (5)
$Mn_{0.35}Zn_{1.65}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.616 (2)	9.182 (1)	8.392 (1)	1973.8 (3)
$Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	25.581 (2)	9.164 (1)	8.368 (1)	1961.4 (3)

тичність їх структур підкреслюють форми спектральних кривих, які для дифосфатів з різним ступенем заміщення в цілому ідентичні (рис. 3) і подібні до спектрів індивідуальних дифосфатів  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  та  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  [4, 11].

В літературі будь-які відомості про структурні дослідження твердого розчину  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  відсутні. Лишається до сьогодні не розшифрованою і кристалічна структура індивідуальних дифосфатів  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  і  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ , що, ймовірно, пояснюється їх дрібнодисперсністю та складностями одержання в кристалічному вигляді (у першу чергу,  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ ). Тому для встановлення особливостей основних фрагментів кристалічної структури  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ , що обумовлюють їх хімічні властивості, були виконані комплексні дослідження дифосфатів твердого розчину різного складу.

За візуальними спостереженнями, синтезовані дифосфати — це полікристали блідо-рожевого забарвлення, інтенсивність кольорового тону яких зменшується по мірі зростання в них вмісту цинку. Відповідно до результатів електронно-мікроскопічних досліджень, полікристали добре окристалізовані і мають форму прямокутних та дещо викривлених ромбовидних пластинок розміром 2.0—2.5 мкм в ширину та 6.5—9.5 мкм в довжину. Вони, як показали електронографічні дослідження, мають досить добре сформовану кристалічну структуру.

Для з'ясування питань щодо форми координаційного багатогранника в структурі дифосфатів  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ,  $0 \leq x \leq 2.00$  були проведені спектрально-люмінесцентні дослідження (рис. 4). В спектрах фотолюмінесценції  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  та

дифосфатів  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  із значенням  $0.36 \leq x \leq 1.26$  (рис. 4, а, криві 1–4) спостерігаються смуги в області 370—670 та 620—770 нм, які відповідають червоній та синьо-зеленій люмінесценції відповідно. Вузька смуга люмінесценції з максимумом в 680—690 нм обумовлена випромінювальними переходами в йонах  $Mn^{2+}$ , що знаходяться в октаедричному оточенні оксигенів [2, 12]. Широка смуга з максимумами 420—430 та 490—510 нм відповідає власній люмінесценції матриці кристалу дифосфатів, оскільки у спектрі  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  реєструється лише вона (рис. 4, а, крива 5). Із збільшенням вмісту мангану в складі твердого розчину  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$

власна синьо-зелена люмінесценція практично повністю гаситься, що свідчить про передачу енергії збудження від матриці дифосфату до іонів  $Mn^{2+}$ .

Спектри збудження червоної люмінесценції дифосфатів  $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  також є типови-

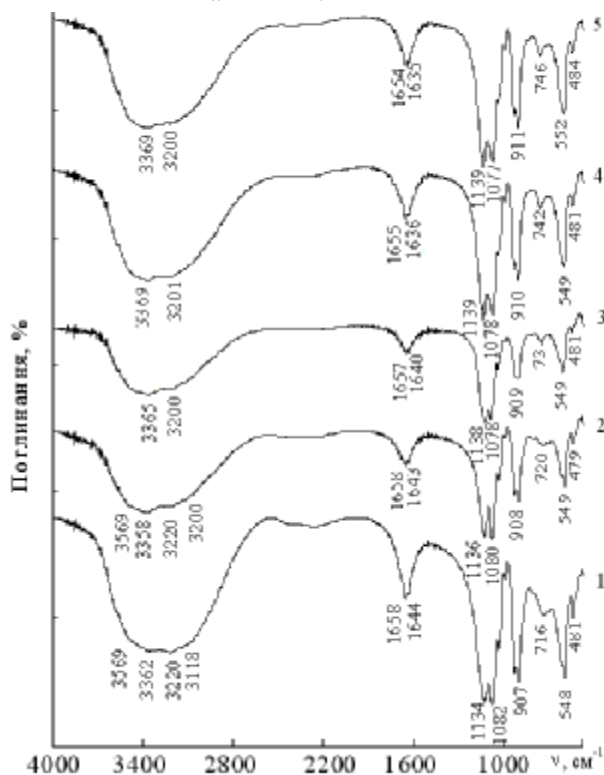


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (1); твердих розчинів  $Mn_{1.64}Zn_{0.36}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (2);  $Mn_{0.96}Zn_{1.04}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (3);  $Mn_{0.35}Zn_{1.65}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (4) та  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (5).

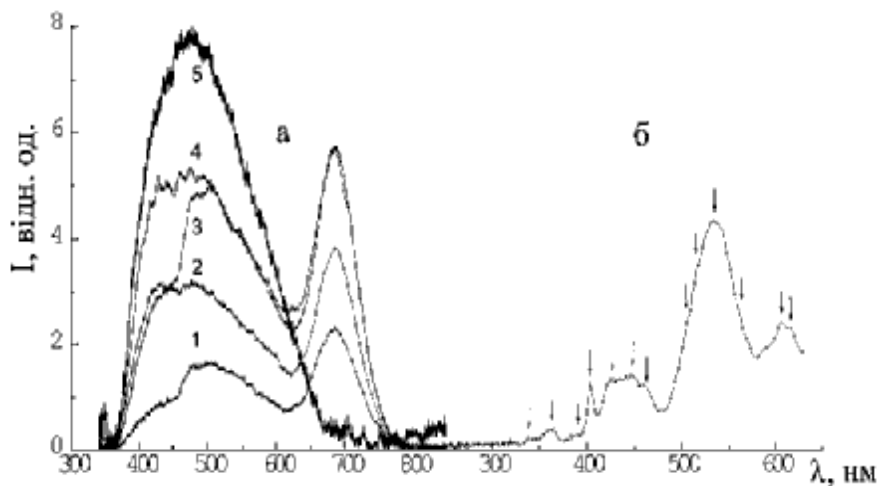


Рис. 4. *a* — спектри фотолюмінесценції дифосфатів складу: 1 —  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 4 —  $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 5 —  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $\lambda_{36} = 337.1 \text{ nm}$ ); *б* — спектр довгохвильового збудження червоної люмінесценції дифосфату  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\lambda_p = 710 \text{ nm}$ ).

ми для йонів  $\text{Mn}^{2+}$ , розташованих в октаедрах  $\text{Mn}-\text{O}_6$ . Тому вона може бути пов'язана із випромінювальними переходами із основного стану  ${}^6A_1$  на рівні  ${}^4F_2$  (320—390 нм),  ${}^4A + {}^4E + {}^4F_2$  (390—480 нм),  ${}^4F_1$  (480—580 нм). Детальний аналіз спектру  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  свідчить, що червона люмінесценція збуджується щонайменше в 14 смугах (рис. 4, б). Така складна її структура свідчить про деформацію октаедрів  $\text{Mn}-\text{O}_6$ , оскільки у разі точної октаедричної симетрії оточення йонів  $\text{Mn}^{2+}$  в спектрі збудження червоної люмінесценції повинно спостерігатися лише п'ять смуг [13].

Аналіз ІЧ-спектрів дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 \leq x \leq 2.00$  (рис. 3), виконаний з метою оцінювання енергетичного стану в їх кристалічних структурах води і дифосфатного аніону, показав наявність в них смуг поглинання, які є характерними для коливань молекул води ( $3600\text{—}3200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{—}1580 \text{ cm}^{-1}$ ), аніонної підрешітки  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $1150\text{—}550 \text{ cm}^{-1}$ ) і зв'язків  $\text{M}-\text{O}$  ( $500\text{—}400 \text{ cm}^{-1}$ ).

В області валентних коливань  $\text{OH}$ -груп молекул води реєструється широка смуга поглинання, кількість максимумів на якій змінюється від чотирьох для  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до двох широких у спектрі  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3). В інтервалі частот деформаційних коливань молекул води ( $1650\text{—}1580 \text{ cm}^{-1}$ ) у спектрах дифосфатів  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  фіксуються відносно вузька смуга поглинання з дво-

ма максимумами і плече з боку низькочастотного крила. Інтенсивність його із зменшенням мангану (II) в структурі дифосфатів зменшується і в дифосфатах з  $x \geq 1.65$  воно практично відсутнє.

ІЧ-спектри дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в області скелетних коливань аніону ( $1150\text{—}550 \text{ cm}^{-1}$ ) складаються з 12 різних за інтенсивністю, але чітких смуг поглинання. В термінах групових частот вони відповідають валентним ( $\nu_s$  і  $\nu_{as}$ ) коливанням груп  $\text{PO}_3$  дифосфатного аніона, а також деформаційним коливанням групи  $\text{P}-\text{O}$  аніону та валентним ( $\nu_s$  і  $\nu_{as}$ ) коливанням групи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  [11].

Інтерпретація ІЧ-спектроскопічних даних, одержаних для  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в області коливань молекул води, свідчить про наявність в їх структурі трьох кристалографічно неідентичних видів молекул води, що входять до координаційного оточення катіона. На це вказують три компоненти смуги деформаційного коливання молекул води, за кількістю яких, відповідно до [14], можна доволі однозначно оцінити форму входження води у структуру кристалогідрату. Енергетичний стан двох видів молекул води, судячи з положення максимумів  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , близький, тому відповідні їм смуги поглинання можуть частково перекриватися, третьої — відрізняються, що і було зафіксовано в ІЧ-спектрах дифосфатів (рис. 3).

Аналіз спектрального положення та форми смуг поглинання  $\nu(\text{OH})$  в спектрах  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (уширення та низькі частоти в порівнянні з коливаннями вільної молекули води  $\nu_0 = 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) вказує на досить жорстке закріплення молекул води як по оксигену, так і по гідрогену. Існування в структурі дифосфатів жорсткої системи водневих зв'язків підкреслює і збільшення частот деформаційних коливань  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в спектрах  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $1658\text{—}1628 \text{ cm}^{-1}$ ) у порівнянні з частотою коливань вільної молекули води ( $1595 \text{ cm}^{-1}$  [15]). Одночасна присутність в ІЧ-спектрах дифосфатів високо- і низькочастотних максимумів  $\nu(\text{OH})$  свідчить, відповідно до [11, 15], про різну навантаженість кожної  $\text{OH}$ -групи молекул води і на участь їх у реалізації різних за

міцністю і напрямленістю Н-зв'язків. Одні ОН-групи (їх коливанням відповідає максимум поглинання в частотному інтервалі 3300—3200 см<sup>-1</sup>) приймають участь в утворенні доволі міцних Н-зв'язків (32—36 кДж/моль), скоріше за все, з дифосфатним аніоном (M<sup>2+</sup>-ОН<sub>2</sub>...OP<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup>). Інші ОН-групи (смуги поглинання в області 3500 см<sup>-1</sup>) зв'язані порівняно слабкими Н-зв'язками (9—22 кДж/моль) із ОН-групами інших молекул води (M<sup>2+</sup>-ОН<sub>2</sub>-ОН<sub>2</sub>). Різниця частот ν(ОН) у дифосфатів Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O різного складу доволі значна; у дифосфата Mn<sub>1.64</sub>Zn<sub>0.36</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O досягає 340 см<sup>-1</sup> і зменшується до 160 см<sup>-1</sup> у дифосфата Mn<sub>0.35</sub>Zn<sub>1.65</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O. Ці значення набагато перевищують аналогічну величину для симетрично навантаженої молекули води (110 см<sup>-1</sup> [11, 15]), що характеризує молекули води в структурі Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O як асиметричні. Причому нееквівалентність окремих ОН-зв'язків в молекулі води зменшується із збільшенням вмісту цинку в складі дифосфату.

Аналіз спектральних даних дифосфатів Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O в області коливань аніонної підрешітки (1150—550 см<sup>-1</sup>) показав, що в діапазоні валентних коливань груп PO<sub>3</sub> (1200—990 см<sup>-1</sup>) спостерігаються чотири смуги поглинання та два плеча. В області частот, характеристичних для асиметричних коливань ν<sub>as</sub>(POP) місткового зв'язку P—O—P (950—890 см<sup>-1</sup>) [11], фіксується інтенсивна дуплетна смуга поглинання, в області симетричного коливання ν<sub>s</sub>(POP) (750—700 см<sup>-1</sup>) — одна смуга. Такий набір смуг поглинання свідчить про низьку симетрію аніона P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, характерним для якої є зогнута конфігурація містка P—O—P [11, 15]. Наявність в ІЧ-спектрах синтезованих дифосфатів смуги ν<sub>s</sub>(POP) може бути інтерпретовано як відсутність альтернативної заборони, що однозначно вказує на нецентросиметричну конфігурацію аніона C<sub>2v</sub> (кут POP менший за 180°); для центросиметричної конфігурації D<sub>3d</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-групи дозволена лише ν<sub>as</sub> POP (кут POP дорівнює 180°).

Положення частоти ν<sub>s</sub>(POP) в ІЧ-спектрах дифосфатів змінюється залежно від складу твердого розчину: із збільшенням в ньому цинку максимум ν<sub>s</sub>(POP) зміщується в область більш високих частот (рис. 3). Це може свідчити про зменшення кута місткового зв'язку POP. Однак враховуючи, що на положення максимуму ν<sub>s</sub>(POP) впливає і підвищення динамічного коефіцієнта зв'язку P—O(P), що змінюється за тих же причин, в якості додаткового критерію, який дозволяє стверджувати про виникнення деформації кута POP, була використана величина Δ = [ν<sub>as</sub> - ν<sub>s</sub>(POP)]/[ν<sub>as</sub> +

+ν<sub>s</sub>(POP)] [11, 15]. Розрахунки Δ, виконані для дифосфатів складу Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn<sub>1.20</sub>Zn<sub>0.80</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn<sub>0.96</sub>Zn<sub>1.04</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn<sub>0.74</sub>Zn<sub>1.26</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O та Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, показали змінення значення Δ від 13.00, 12.33, 12.30, 11.99 до 11.45 % відповідно, що свідчить про поступове зменшення кута POP із збільшенням вмісту цинку в складі дифосфату.

Отже, взаємодією в системі MnSO<sub>4</sub>—ZnSO<sub>4</sub>—K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O вперше синтезовано дифосфати складу Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, що за хімічною природою є твердим розчином заміщення, області гомогенності (x) якого змінюються від 0 до 2.00. Кординаційним поліедром в їх кристалічній структурі є деформований октаедр, катіон в якому знаходиться в оточенні 6 оксигенів, що належать трьом кристалографічно неідентичним видам молекул води і PO<sub>4</sub> тетраедрам дифосфатного аніону. Асиметричні молекули води приймають участь в реалізації різних за міцністю і напрямленістю Н-зв'язків. Дифосфатний аніон у структурі Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O деформований (кут місткового зв'язку P—O—P менший за 180°).

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием в системе ZnSO<sub>4</sub>—MnSO<sub>4</sub>—K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O впервые получен непрерывный твердый раствор гидратированных дифосфатов состава Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, область гомогенности которого изменяется в пределах 0 < x < 2.00. Для синтезированных дифосфатов определены 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.

SUMMARY. By interaction in the system ZnSO<sub>4</sub>—MnSO<sub>4</sub>—K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O the unlimited solid solution of hydrated diphosphates with composition Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O for the first time received. 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.

1. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
2. Констант З.А. Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
3. Голощанов М.В., Мартыненко Б.П. // Журн. неорг. химии. -1971. -16, № 7. -С. 1920—1922.
4. Кохановский В.В. // Там же. -1995. -40, № 1. -С. 173—176.

5. Морозова Н.Ю., Селиванова Н.М. // Там же. -1995. -**21**, № 6. -С. 1606—1609.
6. Береснев Э.Н. Метод остаточных концентраций. -М.: Наука, 1992.
7. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. 4<sup>th</sup> Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Budapest. -2003. -**1**. -P. 2.29—2.34.
8. Антрапцева Н.М., Десяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. 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. // Ibid. -1994. -**31-32**. -P. 71—75.
14. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. -М.: Химия, 1964.
15. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Національний аграрний університет, Київ  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.08.2006

УДК541.183

**Е.Г. Сиренко, Г.М. Гуня, С.Л. Прокопенко, В.Н. Мищенко, В.В. Осипов, И.И. Геращенко**  
**СОХРАНЕНИЕ ОЗОНА В СУСПЕНЗИЯХ КРЕМНЕЗЕМА,**  
**МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Изучены свойства водных суспензий потенциальных медицинских адсорбентов на основе кремнезема в присутствии озона. Рассмотрены пирогенный кремнезем с нанесенными кремнийорганическими соединениями (полифенилметилсилоксан, полидиметилсилоксан, винилтриэтоксисилан), а также кремнезем, химически модифицированный метильными группами (с 30- и 99 %-м покрытием поверхности), фосфорной и молочной кислотами. Обнаружены процессы частичной деструкции органических модификаторов поверхности и зависимость стабильности адсорбированного озона от их природы.

Успешное использование различных адсорбентов в медицинской практике стимулирует работу по их дальнейшему усовершенствованию и поиск новых систем с улучшенными свойствами и новыми областями применения [1—3]. Среди наиболее перспективных в этом отношении можно отметить кремнеземные адсорбенты, которые положительно зарекомендовали себя во многих приложениях и являются удобными объектами дальнейшего усовершенствования благодаря изученности химии их поверхности и наличию разработанных методов синтеза.

Одним из наиболее известных способов придания новых свойств кремнеземным адсорбентам является модифицирование их поверхности. В случае формирования смешанных гидрофильно-гидрофобных свойств их общая медицинская эффективность может значительно увеличиться, а использование такой системы с предварительно адсорбированным озоном позволяет придать ей антимикробные свойства [4, 5]. Последнее оказывается очень важным при хирургических приме-

ниях адсорбента и открывает новые возможности в озонотерапии — относительно новой и быстро развивающейся области медицинских знаний.

Модифицирование поверхности кремнезема ставит вопрос о влиянии природы модификатора на количество и стабильность озона, который может накапливаться в адсорбционном слое. В принципе увеличение этих показателей может быть достигнуто модифицированием кремнезема веществами, обратимо его поглощающими и не разрушающими в адсорбированном состоянии. Такими свойствами длительное время сохранять без разложения растворенный озон обладают некоторые кремнийорганические [6] и фторсодержащие [7] жидкости. И хотя растворимость озона в этих средах больше его растворимости в воде, более важной характеристикой является его стабильность, поскольку количество аккумулируемого озона можно регулировать условиями его введения (давлением, температурой и концентрацией в газовой фазе). Но стабильность озона может определяться и возможностью его непосредственной

© Е.Г. Сиренко, Г.М. Гуня, С.Л. Прокопенко, В.Н. Мищенко, В.В. Осипов, И.И. Геращенко, 2007