

взаимодействию однородных молекул. Этим, по-видимому, и объясняется небольшая взаимная растворимость HgTe и SnTe .

Таким образом, методами физико-химического анализа исследована диаграмма состояния системы HgTe-SnTe , и проведен расчет термодинамических свойств системы вдоль линии ликвидуса. Установлено, что система описывается диаграммой состояния эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

1. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.— Киев : Наук. думка, 1982.—167 с.
2. Garbato L., Ledda F. Evaluation of heats and entropies of fusion by quantitative differential thermal analysis method.— *Thermochim. acta*, 1977, 19, N3, p. 267—269.
3. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Термодинамика в цветной металлургии.— М. : Металлургия, 1974.— Т. 6. 200 с.

Институт полупроводников АН УССР,
Киев

Поступила 28.04.83

УДК 66.093.6:541.44

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. Трапезникова, Г. В. Лантух

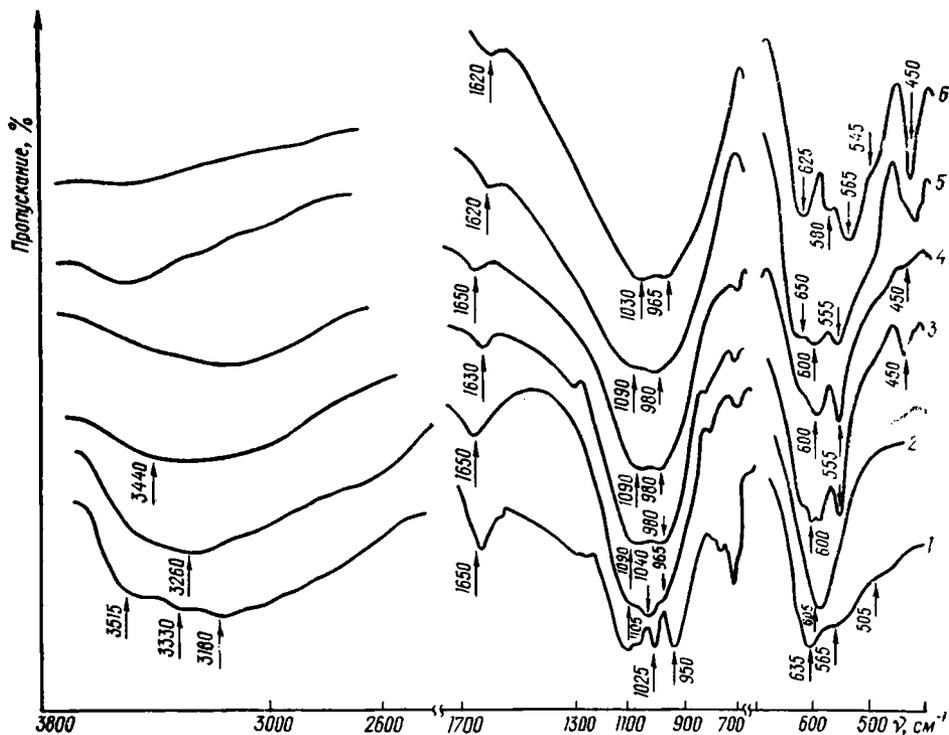
Двойные фосфаты, как известно, применяются в качестве люминофоров. Хорошо известны люминофоры с красным свечением на основе ортофосфата цинка (активатор марганец) [1]. Поскольку люминесцентные свойства различных фаз фосфата часто резко отличаются, то характеристика фазового состава основы люминофора при различных температурах имеет большое значение. В этой связи представляет интерес исследование ИК-спектров $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данные ИК-спектроскопии об указанном фосфате в литературе отсутствуют.

Для исследования процессов, протекающих при обезвоживании кристаллогидрата марганца — цинка, нами сняты и изучены ИК-спектры поглощения синтезированного $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и промежуточных продуктов его дегидратации, полученных при различных температурах.

Спектры поглощения снимали на ИК-спектрофотометрах UR-20 и «Перкин — Эрмлер М-5 325» на 4-й и 5-й щелевых программах соответственно в области $3800-400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле и таблеток в КВг. Концентрация вещества при таблетировании составляла 1,5 : 150 мг КВг. Из сравнения полученных результатов следует, что для данного объекта способ приготовления образцов на вид спектров не влияет (табл. 1, рисунок).

В спектре исходного двойного марганец — цинк ортофосфата тетрагидрата наблюдается интенсивная полоса с максимумом 3330 см^{-1} и двумя нечетко выраженными перегибами 3515 и 3180 см^{-1} (рисунок, кривая 1). Это свидетельствует о существовании трех видов воды в решетке гидрата, что согласуется со структурными исследованиями α -гопента [2], в соответствии с которыми вода в кристаллической решетке расположена по трем неэквивалентным положениям, причем $\text{H}_2\text{O}_\text{I}$ существенно отличается от $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$, $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$. Энергетическое состояние $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$ незначительно отличается от $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$ (0,5 %).

Полоса 3515 см^{-1} в спектре $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может свидетельствовать о присутствии ОН-групп, участвующих в слабой водородной связи [3, 4]. Относительно высокое значение частоты 3515 см^{-1} , отвечающее валентным колебаниям ОН-групп, и удаление двух молекул воды при сравнительно низкой температуре ($120-155^\circ$), как свидетель-



ИК-спектры поглощения исходного $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (1) и продуктов его дегидратации, полученных при температуре: 2—155, 3—310, 4—700, 5—900, 6—960°.

Таблица 1

Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) в спектрах продуктов термической дегидратации

Исходный образец	Термообработанный при					Отнесение частот [10]
	240 °	310 °	700 °	900 °	960 °	
3515 пл	3440 пл	3440 сл		3620 о. сл.		
3330 с	3260 с		3350 о. сл.			ν_{OH}
3180 пл						
1650 ср	1650 сл	1630 сл	1650 о. сл.	1620 о. сл.	1620 о. сл.	δ_{H_2O}
1105 с	1105 с					
		1090 с	1090 с	1090 с		$\nu_{as}PO_3$
1085 с						
	1040 с				1030 с	
1025 с						
	980 с	980 с	980 с	980 с		ν_sPO_3
	965 с				965 с	
950 с						
	815 с					
730 ср	735 ср	735 сл	735 сл	735 сл		δ_{PO_3}
			650 сл	650 сл		
635		635 с			625 с	
		615 с				
	605 с	600 с	600 с	600 с	580 с	
565		555 с	555 с	555 с	565 с	
					545 с	
505		450 ср	450 ср	440 ср	450 сл	ν_{MnO}, ν_{Zn-O}
					425	

Примечание. Интенсивность полос: с—сильная; ср—средняя; сл—слабая; пл—плечо на склоне полосы поглощения.

ствуют данные ДТА [5], дают основание считать, что молекулы воды находятся во внешней координационной сфере, образуя с двумя другими, более прочно связанными молекулами воды, слабые межмолекулярные водородные связи. При нагревании исходного $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ эти две молекулы воды удаляются в первую очередь. Остальным двум молекулам H_2O , координированным катионами цинка, в спектре исходного $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ отвечают более низкие частоты поглощения ОН-групп ($3380-3180 \text{ см}^{-1}$) (рисунок, кривая 1). Удаление H_2O_{II} , H_2O_{III} , по данным ДТА, происходит при температуре $245-265^\circ$. Оценка энергии водородной связи, рассчитанной по [6], представлена в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика водородных связей в кристаллогидрате $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

$\nu_{OH}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{OH}, \text{ см}^{-1}$	Энергия Н-связи, ккал/моль
3515	85	1,8
3330	270	5,8
3180	420	9,0

было установлено, что, когда значение наиболее прочной водородной связи, реализуемой в гидрате, не выходит за пределы $8-9$ ккал/моль, полимеризация не отмечается. Повышение энергии водородной связи приводит к полимеризации фосфатного аниона, что наблюдается при дегидратации $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Величина максимальной энергии водородной связи в этих фосфатах составляет $10,9; 10,8; 11,3$ и $11,0$ ккал/моль соответственно.

При обезвоживании орторомбического $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (α -гопейта) конденсированные формы фосфатного аниона не обнаруживаются. Очевидно, это вызвано отсутствием сильных внутримолекулярных водородных связей ($E=8,5$ ккал/моль [8, 9]), что является следствием положения воды в кристаллической решетке исходного гидрата.

$Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ имеет, согласно рентгенографическому исследованию, структуру орторомбического гопейта и при его обезвоживании конденсированных форм фосфатного аниона не обнаруживается. Это, по-видимому, также можно объяснить отсутствием сильных внутримолекулярных связей; энергия максимально нагруженной водородной связи равна $9,0$ ккал/моль (табл. 2):

На первой стадии дегидратации, в соответствии с результатами термографического и рентгенофазового анализов, $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ теряет две молекулы воды и превращается в $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. В ИК-спектре этого образца наблюдаются соответствующие изменения (рисунок, кривая 2). Интенсивность полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп уменьшается, а сама полоса становится менее широкой. Изменяется контур полосы в области деформационных колебаний H_2O . Происходит уширение спектра в области колебаний иона PO_4^{3-} (полоса 1105 см^{-1}).

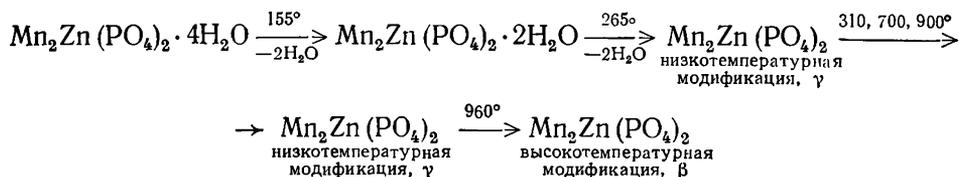
Вторая стадия дегидратации приводит к еще более значительному изменению спектров поглощения. Интенсивность полос поглощения, принадлежащих колебаниям гидроксильных групп, значительно уменьшается. Наблюдается дополнительное расщепление полос поглощения в области характеристических колебаний иона PO_4^{3-} . Можно предположить, что при удалении двух последних (более прочно связанных) молекул воды из исходного фосфата возмущение PO_4^{3-} возрастает. Спектры образцов, полученных при $310, 700, 900^\circ$, в области колебаний PO_4^{3-} аналогичны. Наличие слабых полос в участке валентных и деформационных колебаний ОН-групп и H_2O (рисунок, кривые 3-5)

можно объяснить сорбцией некоторого количества воды при приготовлении образца.

Величина расщепления полос валентных колебаний PO_4^{3-} 900—1200 см^{-1} увеличивается с ростом напряженности электростатического поля, создаваемого катионами. С повышением температуры обработки образца величина расщепления полос в области 1200 см^{-1} (рисунок, кривая 5) заметно увеличивается. Поэтому можно заключить, что удаление воды приводит к усилению взаимодействия катион — анион в исследуемом соединении. Уменьшение числа полос, как известно [10], свидетельствует о повышении симметрии PO_4^{3-} .

В соответствии с данными рентгенофазового анализа образцы, термообработанные при 310, 700, 900°, относятся к низкотемпературной модификации $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. В спектре образца, полученного при 960°, в области 1200—900 см^{-1} наблюдается уменьшение поглощения, таким образом, процесс полиморфного превращения $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ из низкотемпературной модификации в высокотемпературную также отражается на ИК-спектрах. В результате полиморфного превращения происходит перестройка кристаллической структуры, приводящая к дальнейшему уменьшению искажения тетраэдра PO_4^{3-} и увеличению симметрии (рисунок, кривая 6).

На основании данных, полученных при использовании ИК-спектроскопии, схему термической дегидратации можно представить следующим образом:



1. Марковский Л. Я., Пекерман Ф. М., Петошина Л. Н. Люминофоры.— М.; Л.: Химия, 1968.— 240 с.
2. Мамедов Х. С., Гамидов Р. С., Белов И. В. Кристаллическая структура гопейта $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.— Кристаллография, 1963, 32, № 11, с. 114—117.
3. Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связи.— Успехи химии, 1963, 32, № 11, с. 1397.
4. Corbridge D. E. C., Lave E. J. The infrared spectra of some inorganic phosphorus compounds.— J. Chem., Soc., 1954, N 2, p. 493.
5. Трапезникова Л. В., Щегров Л. Н. Синтез и термические свойства двойного марганец—цинк ортофосфата.— В кн.: Повышение урожайности и качества продукции сельскохозяйственных культур.— Научные труды УСХА. Киев, 1981, с. 166.
6. Соколов Н. Д. Водородная связь.— Успехи физ. наук, 1955, 57, № 1, с. 205.
7. Исследование термической дегидратации $\text{CO}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ методом инфракрасной спектроскопии / Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, С. С. Гусев.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 1, с. 64.
8. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Журн. неорганической химии, 1975, 20, № 4, с. 1002—1003.
9. Макагун В. Н., Щегров Л. Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации.— Успехи химии, 1972, 61, № 11, с. 1954.
10. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 647 с.

Украинская сельскохозяйственная академия,
Киев

Поступила 09.02.83