

ФУРИЕ ТРАНСФОРМНИ ИНФРАЦРВЕНИ И РАМАНСКИ СПЕКТРИ НА МАГНЕЗИУМ ХИДРОГЕНФОСФАТ ТРИХИДРАТ ВО ОБЛАСТА ОД 600 ДО 160 cm^{-1}

Виктор Стефов¹, Бојан Шоптрајанов^{1,2}, Игор Кузмановски¹ и Глигор Јовановски¹

¹ Институтот за хемија, ПМФ, Универзитетот "Св. Кирил и Методиј"
П. фах 162, 91001 Скопје, Македонија. E-mail: viktorst@iunona.pmf.ukim.edu.mk
² Македонска академија на науките и уметностите, Скопје

Апстракт. Фурие трансформните (ФТ) инфрацрвени и рамански спектри на синтетичкиот њубериит, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и на неговиот деутериран аналог се изучувани во далечната инфрацрвена област (600–160 cm^{-1}). Инфрацрвените спектри беа снимени на собна температура (RT) и на температурата на вриење на течниот азот (LNT), а раманските спектри само на RT. Лентите што се јавуваат во подрачјето од 600 до 200 cm^{-1} потекнуваат или од вибрации што се предимно HPO_4^{2-} деформации или од либрациони и трансляциони модови на молекулите вода, а лентите под 200 cm^{-1} потекнуваат од модови на решетката. Однесувањето при деутерирање може да биде релативно веродостоен начин за разликување на лентите што потекнуваат од вибрации во кои се значителни движењата на атомите од водород од оние што не се такви (последниве се само незначително осетливи на деутерирање). Сепак, поради ниската фреквенција, повеќето модови, во помала или поголема мерка, се мешани по својот карактер.

Клучни зборови: магнезиум хидрогенфосфат трихидрат, њубериит, Фурие трансформни инфрацрвени спектри, Фурие трансформни рамански спектри

1. Вовед

Трихидратот на магнезиум хидрогенфосфатот, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (познат и под минералоскиот назив **њубериит**) е интересен особено по тоа што може да биде конституент на уринарните калкулуси. Се смета [1] дека њубериит може да се образува со распаѓање на минералот **струвит**, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вакво, веројатно, е потеклото на $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и во уролитите).

Кристалната структура на $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ била определена со помош на рендгенска дифракција [2, 3], а и вибрационите спектри биле предмет на изучување [4–8], вклучувајќи ги тука и нашите трудови [4–6].

Во нашава сегашна работа се проучувани, во далечната инфрацрвена област (600–160 cm^{-1}), Фурие трансформните (ФТ) инфрацрвени (IR) и рамански (R) спектри на синтетичкиот њубериит, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Анализирани се и спектарот на деутерираниот аналог. Инфрацрвените спектри се снимани на температурата на вриење на течен азот, а раманските спектри на собна температура.

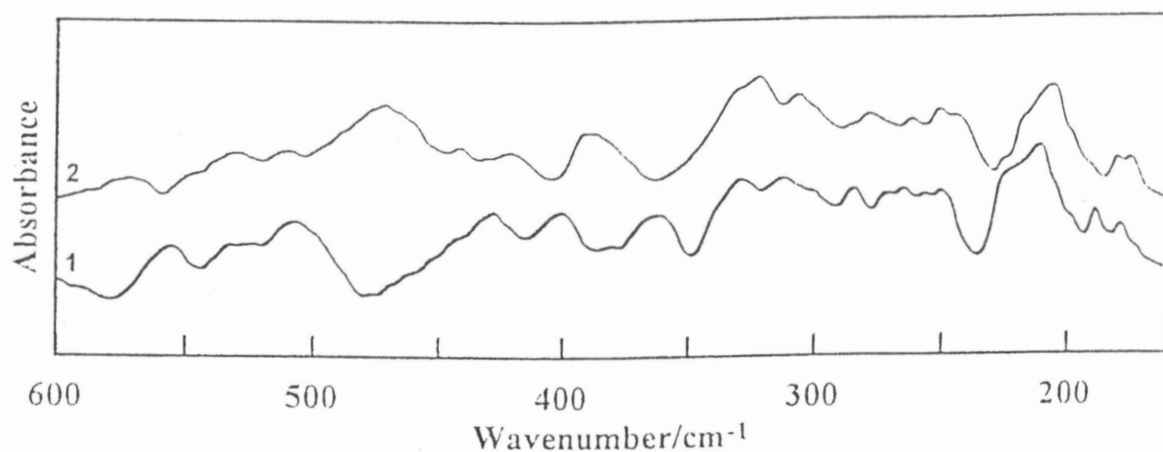
2. Експериментален дел

Инфрацрвените спектри беа снимани на инфрацрвениот интерферометар Perkin Elmer System 2000 FT-IR во интервалот од 600 до 160 cm^{-1} , и тоа во суспензија на парафинско масло (*Nujol*) помеѓу полиетиленски плочки. За снимање на спек-

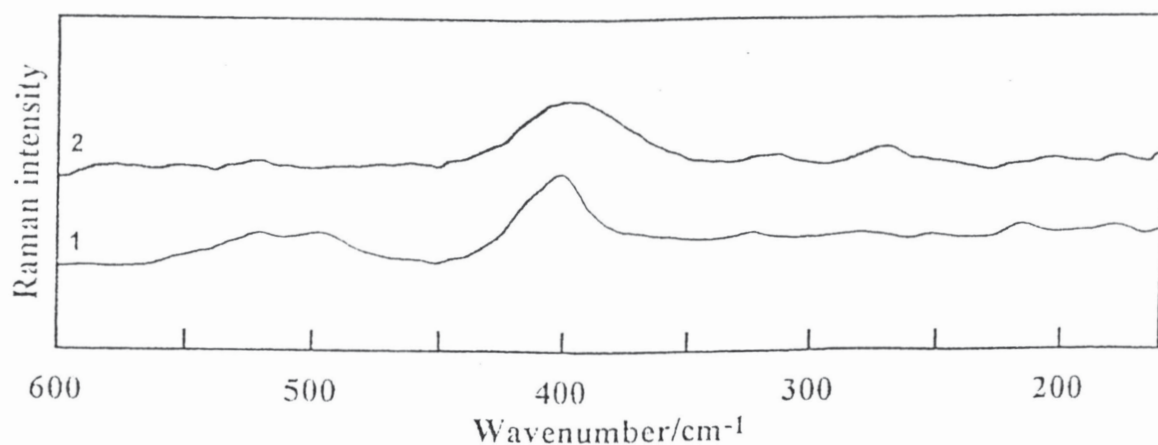
трите на ниска температура (до температурата на вриење на течен азот) беше користена нискотемпературна ќелија P/N 21525 од Graseby Specac со полиетиленски окна. FT раманските спектри се снимени на инструментот Perkin Elmer NIR FT-Raman 1700-x.

3. Резултати и дискусија

Инфрацрвените спектри на протираниот њубериит и на неговиот практично целосно деутериран аналог (снимени на ниска температура) се покажани на сл. 1, а раманските на сл. 2.



Сл. 1. Фурие трансформни инфрацрвени спектри на: 1- $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 2 - неговиот практично целосно деутериран ($\alpha_D \approx 0,95$) аналог



Сл. 2. Фурие трансформни рамански спектри на: 1 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 2- неговиот практично целосно деутериран ($\alpha_D \approx 0,95$) аналог

Лентите што се јавуваат во областа од 600 до 200 cm^{-1} се должат или на модови што може приближно да се опишат како деформациони вибрации локализирани предимно во XPO_4^{2-} анјоните, или на либрациони и транслациони модови на молекулите вода. Лентите, пак, под 200 cm^{-1} потекнуваат од модови на решетката. Однесувањето, при деутерирање, претставува погоден начин за разликување на лентите што се резултат на вибрациите кои во себе вклучуваат значително движење на водородните атоми во однос на околните атоми од другите ленти што би требало да бидат само незначително чувствителни на деутерирање. При сево ова треба да се води сметка дека горниот опис на вибрационите модови и нивното однесување при деутерирање се само приближни и дека тие стануваат толку понезадоволителни колку пониска е фреквенцијата на дадената вибрација. Заради тоа, за очекување е дека сите нискофреквентни вибрации ќе имаат, помалку или повеќе, мешовити карактер.

Лентите на околу 531 и 511 cm^{-1} што се наоѓаат практично на истото место и во инфрацрвениот спектар на протираното соединение и во оној на неговиот најмногу деутериран аналог (в. сл. 1), секако, се резултат на деформациони вибрации на хидрогенфосфатниот јон [6]. Нема многу сомнение дека лентата на 556 cm^{-1} во спектарот на протираното соединение потекнува од некоја од либрациите на молекулите вода (таа исчезнува при деутерирање, компликувајќи го изгледот на спектрите во понискофреквентната област). Аналогот на оваа лента во спектарот на најмногу деутерираното соединение би била лентата на околу 419 cm^{-1} ; изотопскиот фактор на поместување изнесува 1.33. Од D_2O либрација во инфрацрвениот спектар на многу деутерираното соединение, секако, потекнува лентата на околу 472 cm^{-1} (во областа каде што се очекува H_2O аналогот, постои [4] широка и структурирана, лента осетлива на снижување на температурата и на деутерирање). Од H_2O либрација може да потекнува и лентата на 428 cm^{-1} во спектарот на протираниот њубериит.

Практично, еднаквиот облик на лентите во спектрите на протираното соединение и на најмногу деутерираниот аналог, при мали фактори на поместување, ги карактеризира лентите на околу 330 и 312 cm^{-1} (постои и превој на околу 300 cm^{-1}) во спектарот на $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и на околу 321 и 306 cm^{-1} во спектарот на неговиот аналог деутериран до околу 95 % (превојот тука е на 333 cm^{-1}). Овие ленти може да се припишат на валентни $\text{M}-\text{OH}_2$ вибрации по својот карактер (изотопскиот фактор на поместување е околу 1,02). Од $\nu(\text{M}-\text{O})$ вибрации најверојатно потекнуваат и лентите што се наоѓаат на околу 400 cm^{-1} и во инфрацрвениот спектар (сл. 1) и во раманскиот спектар (сл. 2).

Природата на вибрациите од кои потекнуваат другите ленти во спектрите е потешко да се определи, особено при ограничен простор за аргументирање.

Литература

- [1] A. Whitaker, *Mineral. Mag.*, **36**, 820 (1968).
- [2] D.J. Sutor, *Acta Crystallogr.*, **23**, 418 (1967).
- [3] F. Abbona, R. Boistelle and R. Haser, *Acta Crystallogr.*, **35**, 2514 (1979).

- [4] B. Šoptrajanov, G. Jovanovski, V. Stefov and I. Kuzmanovski, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **111**, 9 (1996).
- [5] B. Šoptrajanov, G. Jovanovski, I. Kuzmanovski and V. Stefov, *Spectrosc. Lett.* **31**, 1191 (1998).
- [6] B. Šoptrajanov, I. Kuzmanovski, V. Stefov and G. Jovanovski, *Spectrosc. Lett.* **32** (5) (1999); во печат.
- [7] V.V. Pechkovskii, R.Ya. Mel'nikova, E.D. Dzyuba and T.I. Barannikova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **15**, 957 (1979).
- [8] U.B. Mioc and D.M. Minic, *J. Serb. Chem. Soc.*, **52**, 317 (1987)

FOURIER TRANSFORM INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF MAGNESIUM HYDROGENPHOSPHATE TRIHYDRATE IN THE 600-160 cm⁻¹ REGION

V. Stefov, B. Šoptrajanov, I. Kuzmanovski and G. Jovanovski

Institut za hemija, PMF, Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij"
PO Box 162, 91001 Skopje, Macedonia

Abstract. The Fourier transform (FT) infrared and Raman spectra of synthetic newberyite, MgHPO₄ · 3H₂O and of a series of partially deuterated analogues were studied in the 600–160 cm⁻¹ region. The infrared spectra were recorded at room temperature (RT) and at the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT), whereas the Raman spectra were recorded only at RT. The bands appearing in the 600 to 200 cm⁻¹ region are due either to vibrations which are predominantly HPO₄²⁻ bendings or to librational and translational modes of the water molecules. The bands below 200 cm⁻¹ originate from lattice modes. The behaviour upon deuteration may serve as a reliable tool in distinguishing the bands which originate from vibrations in which hydrogen motion is significant (these should be deuteration-sensitive) from the rest, the latter bands being only negligibly sensitive to deuteration. Because of their low frequency, most of the modes are probably mixed in character.